

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

47777

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
J. P. COOKE-Cambridge Mass., A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London,  
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin, W. GIBBS-Newport,  
W. HEMPEL-Dresden, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover,  
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,  
V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-London, L. F. NILSON-Stockholm,  
A. PICCINI-Florenz, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Tübingen,  
W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, CL. WINKLER-Freiberg  
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Gerhard Krüss**

in München.

Siebenter Band.

---

Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

1894.





# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

	Seite
BOHUSLAV BRAUNER, Fluoplumbate und freies Fluor. Mit 2 Fig. im Text.	1
F. A. GOOCH und D. ALBERT KREIDER, Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten . . .	13
F. A. GOOCH und D. ALBERT KREIDER, Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke. Mit 1 Figur im Text. . . . .	17
S. L. PENFIELD, Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes. Mit 8 Figuren im Text. . . . .	22
S. P. L. SÖRENSEN, Kritische Präparatenstudien. II. Darstellung von Ammoniumnitrit. . . . .	33
EDGAR F. SMITH und JOS. G. HIBBS, Über die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron . . . . .	41
ROBERT H. BRADBURY, Über die Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium . . . . .	43
EDGAR F. SMITH und OWEN L. SHINN, Über die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze . . . . .	47
EM. SCHÖNE, Über das atmosphärische Ozon (Berichtigung). . . . .	49
M. CAREY LEA, Über den Prioritätsanspruch von Prof. SPRING . . . . .	50
W. SPRING, Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. CAREY LEA . .	51
GERHARD KRÜSS und EDMUND THIELE, Über den Lösungszustand des Jod und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen. Mit 2 Figuren im Text. . . . .	52
EDGAR F. SMITH und PAUL HEYL, Über die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse . . . . .	82
HUGO SCHIFF, Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd . . . . .	91
PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE, Über einen fluorfreien Humit . . .	92
EDGAR F. SMITH und PHILIP MAAS, Versuche mit den Oxyden von Columbium und Tantal . . . . .	96
F. A. GOOCH und I. K. PHELPS, Über die Reduktion der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium . . . . .	123
F. A. GOOCH und H. P. MOSELEY, Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer . . . . .	127
F. A. GOOCH und J. HOWLAND, Jodometrische Bestimmung der Tellursäure	132
KARL SEUBERT und R. ROHRER, Über die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff. Mit 4 Kurventafeln im Text. . .	137
PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE, Analyse eines Apatits aus großblättrigem Graphit von Ceylon . . . . .	154
P. E. BROWNING, Reduktion der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung durch Jod .	158
A. GURCMAN, Zur Kenntnis der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung. Mitgeteilt von L. MARCHLEWSKI. Mit 1 Figur im Text . . . . .	160
H. ARCTOWSKI, Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides. Mit 3 Figuren im Text. . . . .	167

	Seite
ARTHUR ROSENHEIM, Über schwefligmolybdänsaure Salze . . . . .	176
G. LUNGE und G. PORSCHNEW, Zur Kenntnis des Stickstoffoxyds (Salpetrigsäureanhydrids). Mit 11 Figuren im Text. . . . .	209
L. M. DENNIS und W. H. MAGEE, Beiträge zur Chemie des Cers. Mit 1 Figur im Text. . . . .	250
J. W. RETGERS, Über eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes . . . . .	265
F. W. CLARKE, Die Konstitution der Zeolithe . . . . .	267
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen VI. . . . .	289
P. T. WALDEN, Über die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwertigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferro-Ferridoppelbromide . . . . .	331
E. A. SCHNEIDER, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers . . . . .	339
M. CAREY LEA, Über Lösungen von metallischem Silber . . . . .	341
P. SCHOTTLÄNDER, Über Triammoniumorthophosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums . . . . .	343
JAMES LOCKE, Über Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate . . . . .	345
HERMANN FLECK und EDGAR F. SMITH, Über Molybdänamide . . . . .	351
E. A. SCHNEIDER, Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid . . . . .	358
W. SPRING, Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper . . . . .	371
ALEXANDER V. KALECSINSKI, Über die Aufbewahrung chemisch reiner alkalischer Lösungen. Mit 1 Figur im Text . . . . .	384
E. A. SCHNEIDER, Über einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalkes und Eisenoxydes . . . . .	386
K. KRAUT, Gesättigt-orthophosphorsaures Ammoniumoxyd . . . . .	392
KARL SEUBERT und RUDOLF ROHRER, Über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff . . . . .	393
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VII. . . . .	406
TH. W. RICHARDS, Nekrolog auf Herrn Prof. Dr. J. P. COOKE. Mit Porträt. . . . .	447

#### Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie . . . . .	100.	185.	274.	359.	427
Anorganische Chemie . . . . .	103.	186.	278.	361.	431
Analytische und angewandte Chemie . . . . .	110.	188.	284.	363.	437
Mineralogie und Krystallographie . . . . .	117.	106.	368		
Bücherschau . . . . .	120.	287			
Sachregister . . . . .					451
Autorenregister . . . . .					469



## Fluoplumbate und freies Fluor.

Von

BOHUSLAV BRAUNER.

Mit 2 Figuren im Text.

Vor zwölf Jahren habe ich<sup>2</sup> die Verbindungen  $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, wodurch unzweifelhaft gezeigt wurde, daß das Cerium in der vierten Gruppe des MENDELEJEFFSchen Systems seinen Platz findet. Gleichzeitig zeigte ich, daß diese Salze bei vorsichtigem Erhitzen ihr Wasser verlieren; bei höherer Temperatur wird Fluor entwickelt, das ist ein Gas, welches der unterchlorigen Säure ähnlich riecht und aus Jodkalium Jod ausscheidet<sup>3</sup>. In der zuerst citierten Abhandlung zeigte ich ferner, daß den erwähnten Ceriumverbindungen analoge Verbindungen des vierwertigen Bleies existieren, welche aber in reinem Zustande darzustellen mir damals nicht gelang.

Im Jahre 1885 erhielt NIKOLJUKIN<sup>4</sup> das Doppelsalz des Chlorammoniums mit Bleitetrachlorid, er analysierte es jedoch nur insofern, als er zeigte, daß darin das Blei als Tetrachlorid anwesend ist. Aus diesem Salze hatte FRIEDRICH<sup>5</sup> im Jahre 1887 im hiesigen Laboratorium das reine Bleitetrachlorid dargestellt. Das Salz  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_4$  wurde außer von NIKOLJUKIN und von FRIEDRICH, noch später von CLASSEN und ZAHORSKI<sup>6</sup> (von diesen in unreinem Zustande) und neben anderen Doppelsalzen von WELLS<sup>7</sup> dargestellt.

Ein anderes interessantes Salz des vierwertigen Bleies studierten vor kurzem HUTCHINSON und POLLARD,<sup>8</sup> nämlich das Bleitetraacetat.

<sup>1</sup> Eine der *Böhmischen Kaiser Franz Josef-Akademie d. Wissenschaften* mitgeteilte Abhandlung.

<sup>2</sup> BRAUNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1881) 14, 1494 und *Monatsh. Chem.* (1882) 3, 1—60.

<sup>3</sup> MOISSAN hält es für möglich, daß einige höhere Fluoride beim Erhitzen unter Freiwerden von Fluor zersetzt werden könnten; er erwähnt jedoch nicht meine Versuche, durch welche dies dargethan wurde. MENDELEJEFF (*Grundlagen der Chemie*) hält das Gas für freies Fluor.

<sup>4</sup> NIKOLJUKIN, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* (1885) 207—210.

<sup>5</sup> FRIEDRICH, *Chem. Listy* (1890) 67—68.

<sup>6</sup> CLASSEN und ZAHORSKI, *Diese Zeitschr.* 4, 100.

<sup>7</sup> WELLS, *Diese Zeitschr.* 4, 335.

<sup>8</sup> HUTCHINSON und POLLARD, *Journ. chem. Soc.* 63, 1136.

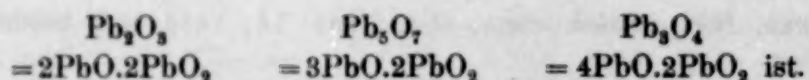
Zu gleicher Zeit war im hiesigen Laboratorium Herr J. HUSNIK mit dem Studium desselben Salzes beschäftigt. Er zeigte, daß dieses von JACQUELAIN entdeckte und als  $\text{PbO}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3)_4$  betrachtete Salz die Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  habe. Als Herr HUSNIK damit beschäftigt war, die aus diesem Salze durch Doppelzersetzung dargestellten, sehr unbeständigen Salze, speziell das Sulfat, Phosphat und Arseniat zu untersuchen, erschien die citierte Notiz der englischen Chemiker und unsere Untersuchung wurde nicht weiter fortgeführt.

Seit dem Jahre 1881, wo ich das Studium des von MENDELEJEFF vorhergesagten Bleitetrafluorides begonnen habe, wurde die Arbeit über dieses und andere Fluoride mehrere Male aufgenommen, doch, da mein Laboratorium für derartige Arbeiten nicht eingerichtet ist und ich von den äußerst giftigen Eigenschaften der Flußsäure öfters zu leiden hatte, mußten die Versuche öfters unterbrochen werden. Es ist mir endlich gelungen, ein Salz im reinen Zustande darzustellen, welches als das erste Glied der Reihe der Fluoplumbate, d. h. der Derivate einer Ortho-Fluorbleisäure  $\text{H}_4\text{PbF}_8$  anzusehen ist.

Das saure Kaliumsalz dieser Säure läßt sich durch die folgenden Methoden darstellen.

1) Durch Behandeln des frisch gefällten Oxydes  $\text{Pb}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und wässriger Flußsäure. Es wird dabei gleichzeitig Bleidifluorid gebildet, von welchem das Fluoplumbat durch Auflösen in Flußsäure getrennt und durch Krystallisation aus dieser Lösung gereinigt werden muß.

Das Hydrat  $\text{Pb}_5\text{O}_7$  erhielt ich zuerst im Laboratorium des Owens College im Jahre 1881 und beschrieb es 1885<sup>1</sup> als ein intermediäres Oxyd zwischen Mennige und dem Bleisesquioxid, da  $\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{Pb}_3\text{O}_4 = \text{Pb}_5\text{O}_7$ , oder auch:



Dieses Oxyd reagiert im frischgefällten Zustande mit Säuren viel leichter als die wasserfreien Doppeloxyde des Bleies oder sogar das Bleidioxid, auf welches Flußsäure oder saure Fluoride, wahrscheinlich wegen der großen molekularen Komplikation desselben, nicht einwirken.

<sup>1</sup> BRAUNER, *Sitzungsber. K. böhm. Gesellsch. d. Wiss.* (1885) 295—299.



2) Durch Substitution von Sauerstoff in den bleisauren Salzen FRÉMY'S durch Fluor. Zu diesem Zwecke wird Bleidioxyd mit Kaliumhydroxyd in dem Verhältnis  $\text{PbO}_2:3\text{KOH}$  in einem Silber-tiegel geschmolzen und die erhaltene Masse,<sup>1</sup> nach dem Durchweichen mit Wasser, in kleinen Anteilen in einen grossen Überschuss von reiner, starker Flußssäure eingetragen. Zuerst findet, unter heftiger Reaktion, vollständige Lösung statt, in dem Masse aber, wie die Säure schwächer wird, wird etwas braunes Bleidioxyd abgeschieden. Die Lösung, welche unterdessen warm geworden ist, wird durch Filtration von den unlöslichen Verunreinigungen, unter welchen sich auch etwas krystallinisches Silberfluorid befindet, getrennt und am besten durch freiwilliges Verdampfen in einem sehr guten Luftstrome, eventuell unter sehr gelindem Erwärmen, konzentriert. Sobald die Krystallbildung begonnen hat, wird die Lösung in einen speziell konstruierten Vakuum-Exsiccator gebracht und das Kaliumsalz krystallisiert dann in langen, nadelförmigen Krystallen. In dieser Weise läßt sich das Salz im reinen Zustande und in gröfserer Menge verhältnismäfsig leicht darstellen, abgesehen von der unangenehmen Arbeit mit gröfseren Mengen von warmer Flußsäure und deren Wirkung auf die Augen.

3) Theoretisch interessant ist die Bereitung des Salzes durch Substitution von Fluor für das Essigsäureradikal im Bleitetraacetat. Man löst 3 Moleküle  $\text{KF.HF}$  (234.3 Teile) in überschüssiger Flußsäure und fügt 1 Molekül (442.9 Teile) Bleitetraacetat hinzu. Spuren von zweiwertigem Blei lassen sich als unlösliches Fluorblei durch Filtration beseitigen. Durch Eindampfen der Lösung in einem Luftstrome, oder über Schwefelsäure und Natronkalk in einem Vakuum-Exsiccator, welcher so konstruiert ist, daß die Dämpfe nicht mit Glas in Berührung gelangen, scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle des reinen Salzes aus.

Das durch die angeführten Methoden dargestellte Salz ist das Trikalium-Monohydro-Orthoplumbat:  $3\text{KF.HF.PbF}_4$ , wie die in der folgenden Weise ausgeführten Analysen beweisen.

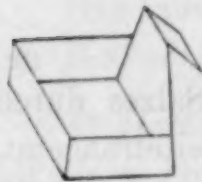
<sup>1</sup> Die Masse ist braun, wenn das Schmelzen bei niedriger Temperatur geschieht, und gelb bei höherer Temperatur. Im letzteren Falle enthält die harte, geschmolzene Masse nicht nur bleisaures Kali, sondern auch viel Kaliumhyperoxyd, welches in Flußsäure unter Sauerstoffentwicklung gelöst wird. Gleichzeitig wird eine unlösliche krystallinische Substanz erhalten, welche, der Analogie nach zu schliessen, ein Fluoxyhyperplumbat enthalten könnte.



Das aus der Mutterlauge herausgenommene Salz wurde zwischen reinem und scharf getrocknetem Fließpapier gepreßt und gewogene Mengen desselben hierauf in einer Platinschale durch überschüssiges Wasser zersetzt. Ein Teil des abgeschiedenen Bleioxyds haftet so fest an den Schalenwänden, daß es mit der Schale getrocknet und gewogen werden muß. Die Hauptmasse des Dioxyds wird auf einem vorher mit Flußsäure und Wasser gewaschenen und bei  $105^{\circ}$  getrocknetem, tarierten Filter gesammelt, wobei zur Filtration ein Platintrichter dient. (Bei Anwendung von Kautschucktrichtern gelangen reduzierende Substanzen in das Kaliumsulfat.)

Da das Dioxyd auch bei anhaltendem Trocknen bei  $105^{\circ}$  stets etwas Wasser enthält, wodurch der Prozentgehalt an Blei zu hoch gefunden wird, so wurde ein aliquoter Teil des Dioxyds durch Erhitzen zur beginnenden Rotglut in das Bleimonoxyd umgewandelt.

Im Filtrate von dem Bleidioxyd wurde entweder das Fluor als Fluorcalcium, oder das Kalium als Sulfat bestimmt. Im letzteren Falle wurde das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft und der Überschufs an Schwefelsäure in der Weise entfernt, daß in den oberen Teil des Tiegels der kleine aus Platin gefertigte Trog *a*, auf welchen ein Stück Ammoniumkarbonat gelegt wird, gebracht wurde. Das Salz beginnt zu verdampfen, erst nachdem das Kaliumsulfat zur vollen Rotglut gebracht wurde, und dieses kommt in glühendem Zustande in Berührung mit Ammoniak, so daß man schon nach zweimaliger Wiederholung der Operation neutrales Kaliumsulfat erhält. Etwaige Verunreinigungen des Ammoniumsalzes bleiben im Platintrog.



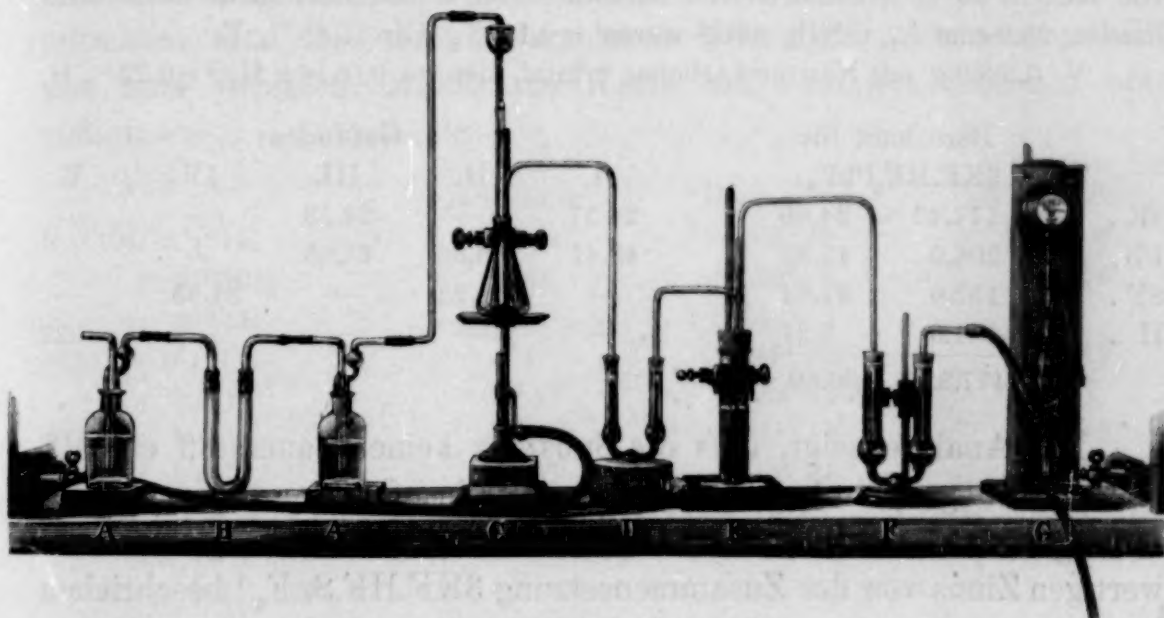
*a*

Figur 1.

Das Fluor wurde auch nach der Methode von PENFIELD bestimmt. Da aber das anwesende Blei als unlösliches Sulfat einen Teil des Salzes der völligen Zersetzung entziehen könnte, so wurde die Probe mit 15 g Quarzpulver und 50 cm Schwefelsäure gemischt, und nicht, wie PENFIELD angiebt, zwei Stunden, sondern von früh bis abends bei  $150^{\circ}$  digeriert. Um das gebildete Fluorsilicium aus dem Apparate in das Absorptionsgefäß völlig überzuführen, wurde ein langsamer Luftstrom noch während der Nacht durchgeleitet. Die Einrichtung des Apparates ist aus der Figur 2 ersichtlich.

*A* und *A* enthalten Schwefelsäure, *B* Kalihydrat. Der Kautschuckstopfen im Entwicklungsgefäß *C* hat drei Öffnungen. Durch die eine geht der zum Eingießen von Schwefelsäure dienende Trichter bis nahezu auf den Boden; der Trichter wird dann oben mit dem

Zuleitungsrohr verschlossen und dient zum Zuleiten der Luft; durch das in der zweiten Öffnung befindliche Rohr gelangen die Gase nach *D*. Durch die dritte Öffnung geht eine unten zugeschmolzene dünnwandige Röhre bis an den Boden des Gefäßes. Dieselbe enthält etwas Quecksilber, in welches ein Thermometer getaucht wird, so daß es nicht nötig ist, die Temperatur des Gemisches dadurch indirekt zu messen, daß man das Thermometer in ein neben dem Hauptgefäße stehendes Gefäß mit Schwefelsäure taucht, wie von FRESenius u. A. anempfohlen wurde. Das völlig trockene Rohr



Figur 2.

*D* kann eventuell gekühlt werden. Das weite Probirrohr *E* ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung geht das Einleitungsrohr aus *D* bis auf den Boden; durch die zweite das Rohr, welches die Luft nach *F* leitet; durch die dritte Öffnung wird, nachdem der Apparat zusammengestellt wurde, zuerst so viel Quecksilber hineingegossen, daß das Ende des Einleitungsrohres verschlossen ist und dann eine Auflösung von 2 g KCl in 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol, wonach die Öffnung mit einem befeuchteten Glasstab verschlossen wird. Das Rohr *F* enthält mit Lackmustinktur gefärbtes Wasser, dasselbe blieb jedoch immer neutral, da sich die Umsetzung völlig in *E* vollzieht. Aus *F* wird der Luftstrom durch einen mit zwei Quetschhähnen versehenen Schlauch zur Pumpe *G* geleitet.

Der Wasserstoff des Salzes wurde dadurch bestimmt, daß das zwischen Platin fein zerriebene Salz mit einem Überschufs von



Natriumkarbonat (durch Glühen des Bikarbonats frisch dargestellt) gemischt und im Luftstrome geblüht wurde, wobei man das Wasser im gewogenen Chlorcalciumrohr auffing.

I. 0.3227 g des Salzes lieferte 0.1766 g  $K_2SO_4 = 24.57\%$  K und 0.1637 g  $PbO_2 (= 43.93\% Pb)$ ; das Dioxyd lieferte 0.14 g  $PbO = 43.41\% Pb$ .

II. 0.7433 g gab 0.3758  $PbO_2 (= 43.79\% Pb)$  und 0.3233 g  $PbO = 43.36\% Pb$ . Aus dem Filtrat erhielt man 0.4749 g  $CaF_2 = 31.23\% F$ . (Diese Methode giebt in der Regel zu niedrige Resultate.)

III. 0.6101 g gab 0.3088 g  $PbO_2 (= 43.84\% Pb)$  und 0.26446 g  $PbO_2 = 43.35\% Pb$ . Aus dem Filtrat erhielt man 0.3333 g  $K_2SO_4 = 24.53\% K$ .

IV. 0.5042 g ergab, nach PENFIELD behandelt,  $SiF_4$ , welches aus der Lösung von KCl in 50% Alkohol so viel Salzsäure frei setzte, daß zu deren Neutralisation 28.0 ccm  $\frac{1}{10} n.NH_3$  nötig waren  $= 0.1596 g F = 31.65\% F$ .

V. 0.5869 g mit Natriumkarbonat erhitzt, lieferte 0.0116 g  $H_2O = 0.22\% H$ .

Berechnet für			Gefunden:				
$3KF.HF.PbF_4$ :			I.	II.	III.	IV.	V.
3K . . .	117.42	24.60	24.57	—	24.53	—	—
Pb . . .	206.9	43.35	43.41	43.36	43.35	—	—
8F . . .	152.0	31.84	—	31.23	—	31.65	—
H . . .	1.0	0.21	—	—	—	—	0.22
	477.32	100.00					

Die Analyse zeigt, daß die Substanz keinen Sauerstoff enthält. Die krystallographische Untersuchung war insofern von theoretischem Interesse, als MARIGNAC eine ganz analoge Verbindung des vierwertigen Zinns von der Zusammensetzung  $3KF.HF.SnF_4$ <sup>1</sup> beschrieben hatte, denn es zeigte sich, daß beide Salze isomorph sind.

Herr Professor K. VRBA von unserer Universität giebt den folgenden Bericht: „Die nadelförmigen Kryställchen sind etwa  $\frac{1}{2}$  mm dick und bis 10 mm lang, gewöhnlich radial gruppiert. Sowohl die Flächen der Prismenzone als auch jene der Pyramiden sind uneben, konvex, gerieft und korrodiert, der Zonenverband ein sehr lockerer. Die meisten Flächen geben überhaupt keine Reflexe des Spaltes, meist nur einen undeutlichen Schimmer; werden Signale reflektiert, so sind dieselben undeutlich, zersplittert und lichtschwach. Die erzielten Messungsergebnisse sind so unsicher, daß es kaum gerechtfertigt ist, aus denselben einen bestimmten Schluß auf die Symmetrie der Krystalle zu ziehen. Nur so viel ergibt sich aus den gewonnenen Winkelwerten, daß die Form des Salzes jener des von MARIGNAC dargestellten und gemessenen analogen Zinnsalzes ähnlich ist. Nimmt man die monokline Symmetrie, wie sie

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUTS *Handbuch*.



MARIGNAC für sein Zinnsalz angiebt, auch für das vorliegende Bleisalz an und legt der Rechnung die verhältnismäßig besten in folgender Tabelle mit einem Sternchen bezeichneten Winkelwerte zu Grunde, so sind die Elemente, natürlich nur sehr approximativ, die nachfolgenden:

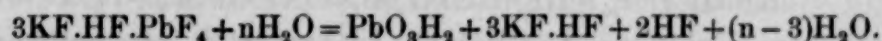
$$a:b:c = 0.62228:1:48177$$

$$\angle \beta = 86^\circ 41'.$$

Die beobachteten Formen sind:  $m(110) \infty P$ ;  $b(010) \infty P \infty$ ;  $p(111) - P$ ;  $\pi(11\bar{1})P$ ; dieselben Gestalten hat auch MARIGNAC an dem Zinnsalze nachgewiesen, überdies noch  $c(001) \infty P$  konstatiert. Die aus obigem Axenverhältnis berechneten Winkel der Flächennormalen sind mit den beobachteten Neigungen zusammengestellt und zum Vergleich MARIGNACS Werte am analogen Zinnsalz beigefügt.

	Berechnet:	Beobachtet:	MARIGNAC für 3KF.HF.SnF <sub>4</sub> :
$m(110):m'(1\bar{1}0)$	$63^\circ 42'$	$63^\circ 39'$	$64^\circ 8'$
: $b(010)$	—	$*58^\circ 9'$	$57^\circ 54'$
: $p(111)$	—	$*46^\circ 7'$	—
$p(111):p'(1\bar{1}\bar{1})$	—	$*40^\circ 37'$	$40^\circ 49'$
: $b(010)$	$69^\circ 41'$	$69^\circ 45'$	—
$\pi(11\bar{1}):\pi(1\bar{1}1)$	$42^\circ 45'$	$41^\circ 15'$	$43^\circ 12'$
: $b(010)$	$68^\circ 37'$	$69^\circ 31'$	—.

Das Salz ist beständig in trockener Luft, wird aber braun an feuchter Luft, da es durch Wasser wie folgt zersetzt wird:



Das Wasser muß im Überschuß vorhanden sein, da das zuerst gebildete kolloidale Hydrat, wie es scheint,  $\text{H}_4\text{PbO}_4$  und das daraus gebildete wasserhaltige Bleidioxyd<sup>1</sup>  $\text{H}_2\text{PbO}_3$  in dem gebildeten Kaliumhydrofluorid löslich ist, so daß durch wenig Wasser das Salz nur unvollständig zersetzt wird.

Der folgende Versuch zeigt, daß das Salz bei der Zersetzung durch Wasser, den fünf Fluoratomen von  $\text{PbF}_4$  und HF entsprechende fünf Moleküle Flußsäure (d. h.  $3\text{KF.HF} + 2\text{HF}$ ) liefert.

0.512 g Salz lieferte nach der Zersetzung durch Wasser und Filtration vom Bleidioxyd eine Lösung, welche zur Neutralisation 53.2 ccm  $\frac{1}{10}$  n.NaOH erforderte, entsprechend 20.77 % HF statt der berechneten 20.95 % HF.

Das Gewicht des Salzes bleibt absolut konstant auch nach viel-

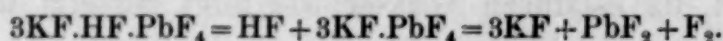
<sup>1</sup> Analytische Belege dafür, daß hierbei das Hydrat  $\text{H}_2\text{PbO}_3$  (die Meta-bleisäure) gebildet wird, werde ich später veröffentlichen.

stündigem Trocknen bei 100—110°. Nach dreistündigem Trocknen bei 200° betrug der Verlust an Fluorwasserstoff 1.72%; nach weiterem vierstündigen Trocknen bei 250°: 5.43% statt der theoretischen Quantität von 4.19%, so daß das Salz schon etwas Fluor (1.24%) verloren haben mußte.

Um das Verhalten des Salzes bei höherer Temperatur zu studieren, wurde etwas Salz in ein kleines, an einem Ende verschlossenes Platinrohr gebracht und darin mehrere Stunden bei 230 bis 250° getrocknet. Dann wurde das Röhrchen in seiner Mitte horizontal in Asbestpappe befestigt und die das Salz enthaltende Hälfte allmählich erhitzt. Noch bevor das Röhrchen rotglühend wurde, fand die Entwicklung eines Gases statt, welches den charakteristischen Geruch des Fluors zeigte und aus in das offene Rohrende gehaltenem Jodkaliumstärkepapier Jod in reichlichen Krystallen freimachte. Nach dem Ein- und Ausatmen des Gases durch die Nase beobachtete man Dampfvolken von Flußsäure.

In das offene Ende des Rohres wurden einige Kryställchen von Silicium gebracht, und beim Erhitzen des anderen, verschlossenen Rohrendes trat, unter Zischen, Entflammen des Siliciums ein, zuweilen begleitet von explosionartiger Verpuffung. Dieses Verhalten zeigt nach MOISSAN das Silicium in einer Atmosphäre von freiem Fluor.

Die Zersetzung des Salzes durch die Wärme findet demnach in den folgenden zwei Stadien statt:



Nach dem Erhitzen des Salzes hinterbleibt ein weißer, oder zuweilen, wahrscheinlich von etwas angegriffenem Platin, gelblich gefärbter Rückstand, welcher aus Kalium- und Bleifluorid (richtiger Bleifluorür  $\text{PbF}_2$ ) besteht, aber nur dann, wenn die Substanz unter Ausschluss von Feuchtigkeit erhitzt wurde. Erhitzt man dagegen das Salz z. B. auf einem Platinblech über freier Flamme, so hinterbleibt, infolge der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, ein brauner, zerfließlicher Rückstand und es entweicht Flußsäure mit nur wenig Fluor gemischt.

Dieser Versuch, dessen Ausführung allerdings ein rasches und gewandtes Manipulieren voraussetzt, wurde einige Male wiederholt und es wird dadurch auch die Richtigkeit meiner vor 13 Jahren gemachten Angabe bestätigt, zu welcher Zeit die meisten Chemiker die Existenz des freien Fluors für unmöglich hielten. Obwohl MOISSAN seitdem das Fluor durch eine physikalische Methode erhielt, so liegt hier doch der erste verlässliche chemische Weg vor,



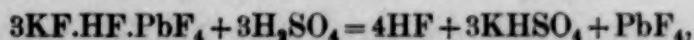
das Fluor darzustellen. Vorausgesetzt, daß das Fluoplumbat bei etwa 230° Fluorwasserstoff verliert, ohne mehr als Spuren von freiem Fluor zu verlieren, so müßte 1 g des Salzes 47 ccm Fluor (bei 0° und 760 mm) liefern, welches sich nach MOISSAN, von beigemengtem Fluorwasserstoff durch Leiten über Fluorkalium, befreien ließe. Die Ausarbeitung einer chemischen Methode zur Darstellung des Fluors würde allerdings kostspielige Platinapparate voraussetzen.

Ich habe mich durch qualitative Versuche überzeugt, daß eine ganze Reihe von MARIGNACS Fluostannaten entsprechenden Fluoplumbaten existiert, doch erscheint ihr Studium, wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben, bis jetzt viel schwieriger, als das des Kaliumsalzes.

### Bleitetrafluorid und Fluorbleisäure.

Eine die Fluorbleisäure (Acidum fluoplumbicum) enthaltende Lösung erhält man durch Auflösen von Bleitetracetat in starker Flußsäure, wobei Essigsäure entweicht, und die erhaltene Lösung giebt, mit löslichen Fluoriden vermischt, die ihnen entsprechenden Fluoplumbate. Die Lösung der Fluorbleisäure läßt sich aber nicht zur Trockne eindampfen, denn selbst bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich an den Wänden des Platingefäßes dunkelbraune Krusten von Bleidioxyd ab.

Zur Darstellung des wasserfreien Bleitetrafluorids wurde das Kaliumsalz desselben zwischen Platin (Platinschale und ein kleiner Tiegel oder dergleichen als Pistil) fein zerrieben, da selbst in einem trockenen Achatmörser das Salz braun wird:  $4(3\text{KF.HF.PbF}_4) + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , durch welches letzteres sofort die Zersetzung des Salzes veranlaßt wird. Dann wurden 0.874 g des pulverförmigen Salzes in 5 ccm kalter, konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Dabei entweicht gasförmiger Fluorwasserstoff und man erhält eine klare Lösung von derselben hellgelben Farbe wie Bleitetrachlorid. Bald beginnt jedoch die Entwicklung schwerer Dämpfe von durchdringendem, an unterchlorige Säure, oder besser an freies Fluor erinnerndem Geruch. Es scheint, daß dieselben etwas gasförmiges Bleitetrafluorid enthalten, da sie einen ähnlichen Geschmack besitzen, wie das beim Zerreiben des Kaliumfluoplumbates in die Luft entweichende Pulver. Nachdem die vollständige Zersetzung stattgefunden hatte, gemäß der Gleichung:



beginnt die gelbe, klare Lösung sich zu trüben und innerhalb un-



gefähr einer halben Stunde wird sie vollständig in eine dicke, citronengelbe Gallerte umgewandelt.

Aus dieser Emulsion, welche wahrscheinlich die kolloidale Modifikation des Bleitetrafluorides enthält, läßt sich diese bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausscheiden. Beim Erhitzen auf 100—110° entweicht etwas Fluorwasserstoff und ein schweres citronengelbes Pulver — wahrscheinlich die dritte Modifikation des Bleitetrafluorids — setzt sich am Boden des Gefäßes ab. Die einzige, die Voraussetzung, daß die Substanz das Bleitetrafluorid ist, bestätigende Reaktion, welche bis jetzt ausgeführt werden konnte, ist die, daß die Substanz durch Wasser unter Abscheidung von Bleidioxyd zersetzt wird, und daß die Lösung Flußsäure enthält, allerdings neben viel überschüssiger Schwefelsäure:  $\text{PbF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{HF}$ . Außerdem ist noch zu bemerken, daß die gelbe Substanz aus festem Jodkalium viel Jod ausscheidet.

Die Schwefelsäure, welche sich größtenteils von der gelben Substanz abgießen liefs, enthielt kein Blei in Lösung, da weder durch viel Wasser die Ausscheidung von Bleisulfat eintrat, noch in dieser Lösung Schwefelwasserstoff einen Niederschlag erzeugte.

Die Substanz liefs sich mit Schwefelsäure, welche, um ein besseres Absetzen des Niederschlages zu veranlassen, mit demselben auf 100° erhitzt wurde, durch Dekantation auswaschen, ohne die Farbe zu verändern. Als jedoch das Gemisch im Trockenschrank auf 115° erhitzt wurde, trat vollständige Zersetzung ein unter Bildung von rein weißem Bleisulfat:  $\text{PbF}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\text{HF} + \text{F}_2(?)$ .

Der Versuch wurde mit 1.5 g des Salzes und 20 ccm, d. h. einem großen Überschusse von Schwefelsäure wiederholt und es zeigte sich dabei ein sehr starker Fluorgeruch, und reichliche, schwere Dämpfe entströmten der Flüssigkeit, aber aus der klaren, gelben Lösung hatte sich selbst nach 24stündigem Stehen nichts abgeschieden. Nach mehrtägigem Erwärmen des Gemisches im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbade begann die Ausscheidung von harten, gelben, krystallinischen Krusten, wobei aber der gröfsere Teil des Tetrafluorids in Lösung blieb, denn diese zersetzte sich durch Wasser unter Ausscheidung von Bleidioxyd.

Es ist mir bisher nicht gelungen, das Bleitetrafluorid zu isolieren, obwohl ich in dieser Richtung viele Versuche unternommen hatte, da ich bis jetzt nicht imstande war, eine geeignete Flüssigkeit zu finden, durch welche sich die anwesende Schwefelsäure verdrängen und beseitigen liefs, ohne daß sich das Tetrafluorid zersetzte. Auf

scharf getrockneten, gegossenen Gypsplatten läßt sich aus der auf einem Platintrichter mit Conus abfiltrierten Substanz der größte Teil der Schwefelsäure wegsaugen, doch die von einer dünnen Schicht der hygroskopischen Säure benetzte Substanz wird durch Zersetzung mit dem Wasser der angezogenen Luftfeuchtigkeit in kurzer Zeit unter Bildung von Bleioxyd braun. Flußsäure löst die gelbe Substanz größtenteils unter Bildung von Fluorbleisäure auf, welche aus Jodkalium Jod ausscheidet etc. Dabei hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Rückstand von unbekannter Zusammensetzung.

Wenn wir die Eigenschaften des leider von mir nur ungenügend studierten Bleitetrafluorids mit den Eigenschaften des Bleitetrachlorids vergleichen, so bemerken wir, daß beide Substanzen aus ihren Doppelsalzen durch Schwefelsäure ausgeschieden werden, ohne, aufser bei erhöhter Temperatur, eine Zersetzung zu erleiden. Ferner ist das Tetrachlorid eine Flüssigkeit, während das viel schwerer zu behandelnde Tetrafluorid in einigen Formen zu existieren scheint.

Alle diese, sowie andere Fragen, z. B. die Reaktion zwischen wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und Bleitetraacetat, werden eine eingehende Untersuchung erheischen, welche teils Schwierigkeiten experimentaler Art bietet, teils wegen des Arbeitens mit stark giftigen Substanzen in nicht dazu speziell eingerichteten Lokalen erschwert ist.

#### Notiz über Bleidisulfat.

Eine gelbe Lösung von Bleitetrafluorid in überschüssiger Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur klar blieb, begann, unter zeitweisem Erwärmen auf 100°, orangegelbe Krusten abzuscheiden. Diese Behandlung, bei welcher ein anhaltender Fluorwasserstoffgeruch auffiel, wurde durch mehr als zwei Monate fortgesetzt, bis endlich in der klaren und farblosen schwefelsauren Lösung kein Bleitetrafluorid mehr enthalten war. Nach Abgießen dieser Lösung wurden die an den Tiegel festhaftenden Krusten durch fünfmalige Dekantation mit Schwefelsäure gewaschen. Nach dem letzten Abgießen der Schwefelsäure wurde die Substanz durch Wasser zersetzt. Es bildete sich Bleidioxyd und die Lösung enthielt nur Schwefelsäure, neben einer sehr geringen Menge von Fluor, wie durch eine quantitative Analyse, über welche ich später berichten werde, ermittelt wurde.

Die Substanz kann nur Bleidisulfat  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  sein und seine Bildung erfolgte nach der folgenden, viel Zeit erfordernden Reaktion:  $\text{PbF}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{HF}$ . Das  $\text{PbS}_2\text{O}_8$  ist dem  $\text{SnS}_2\text{O}_8$  analog zusammengesetzt.



Je mehr das vierwertige Blei studiert wird, desto mehr Ähnlichkeit zeigt es mit dem vierwertigen Zinn, und ich hoffe besonders, daß ein vergleichendes Studium des aus Fluostannaten durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Zinntetrafluorids mit dem Bleitetrafluorid einiges Licht auf diese beiden Körper werfen wird.

Heutzutage ist das Studium der hier beschriebenen Verbindungen nur ein weiterer Beweis für die Stellung des Bleies in der vierten Gruppe des MENDELEJEFFSchen Systems, aber vor 30 Jahren hätte kaum jemand voraussehen können, daß das Blei Verbindungen bilden wird, welche einerseits denen des Zinns, andererseits denen des Kohlenstoffs, Siliciums, Ceriums, Thoriums etc. analog sind.

#### Notiz über die Gasdichte des Fluors.

Als ich zum ersten Mal einige der Eigenschaften des freien Fluors kennen lernte, so war mir seine, auch in allen zu seiner Isolierung zielenden chemischen Versuchen sich zeigende große Verwandtschaft zu vielen Substanzen auffallend, und ich kam zu der Anschauung, daß das Fluorgas nicht nur Moleküle  $F_2$ , sondern auch freie Atome  $F_1$  enthalten werde, wie dies V. MEYER und CRAFTS bei einem anderen Halogen, dem Jod, bei hohen Temperaturen gefunden haben.

In dieser Überzeugung wurde ich bestärkt, als MOISSAN das Resultat seiner klassischen Untersuchung über das Fluor veröffentlichte. MOISSAN<sup>1</sup> fand nämlich auf Grund seiner, mit der größten Sorgfalt ausgeführten Versuche die Dichte des Fluorgases zu: 1.264, 1.262, 1.265 und 1.270 (bei 0° und 760 mm), und er sagt, er sei nicht imstande, die Differenz zwischen diesen, von dem Mittelwerte  $D=1.265$  nur wenig abweichenden Zahlen und der theoretischen Dichte  $d=1.3165$  ( $F=19.05$ ) zu erklären.

Unter der Voraussetzung, daß eine teilweise Dissoziation des Fluormoleküls  $F_2$  stattgefunden hat, und wenn man den Umfang der Dissoziation nach der NAUMANNschen Formel berechnet:  $p = \frac{100(d-D)}{D}$ , worin  $d=1.3165$  und  $D=1.265$ , so erhält man  $p=4.07$ , d. h. das freie Fluor enthält auf 96 Moleküle  $F_2$  je 8 Atome  $F_1$ .

Es ist wahrscheinlich, daß bei höherer Temperatur, wobei das Fluor selbst das Platin angreift, die Dissoziation eine noch weitgehendere ist.

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 25, 131.

*Prag, Chem. Laboratorium der K. K. böhmischen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1894.



## Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten.

Von

F. A. GOOCH und D. ALBERT KREIDER.<sup>1</sup>

Obwohl Überchlorsäure im freien Zustande ein äußerst labiler Körper ist, sind bekanntlich ihre Alkalisalze durch die Unempfindlichkeit gegen gewöhnliche Reagentien so charakterisiert, daß man zu ihrem Nachweis gewöhnlich die Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Alkohol oder Reaktionen des durch Glühen gebildeten entsprechenden Chlorides benutzt.

Bei Versuchen über den Einfluß hoher Temperaturen auf Gemenge von überchlorsaurem Kali und Halogensalzen sahen wir, daß man mehr oder weniger Halogen durch den Sauerstoff des Perchlorates in Freiheit setzen kann; aber die dabei entwickelte Halogenmenge war niemals vollständig genug oder irgendwie konstant, um die Anwendung der Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Perchlorates zu gestatten. So entwickelten z. B. in zwei Parallelversuchen Gemenge des Aluminium-Natrium-Doppelchlorides mit 0.05 g überchlorsaurem Kali beim Schmelzen in einem tubulierten Kolben, welcher mit einem bis zum Boden reichenden Einleitungsrohr für konstanten Kohlensäurestrom versehen und mit WILL und VARRENTRAPPSchen, mit Jodkalium gefüllten Absorptionskugeln verbunden war, Chlormengen entsprechend 0.0482, bzw. 0.0460 g Perchlorat. Ein ähnlicher Versuch in einer gemischten Atmosphäre von Chlorwasserstoff und Kohlensäure lieferte eine Chlormenge im Betrage von 0.0477 g Perchlorat.

Schmelzen des Perchlorates mit Jodkadmium lieferte viel Sauerstoff neben Jod, und ein Gemenge von Chlorzink mit Jodkalium (Schmelzpunkt etwa 200° C.) ergab eine bedeutende Sauerstoffentwicklung, welche durch Zusatz von Manganchlorür zum Gemenge etwas vermindert, aber nicht völlig vermieden wurde. 14 Versuche, bei welchen Gemenge des Perchlorates und Jodkalium mit Metaphosphorsäure (dargestellt aus der sirupartigen Orthophosphorsäure bei 360° C.) in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt wurden, er-

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.

gaben Fehlbeträge an entwickeltem Jod von 1.7 % im Mittel, bei Grenzwerten von 3.6 % plus und 7.7 % minus; diese Versuche weisen zweifellos auf eine grössere Sauerstoffabgabe des Perchlorates hin, als thatsächlich gefunden wurde, infolge der unvermeidlichen teilweisen Zersetzung des Jodwasserstoffes bei der zum Zerfall des Perchlorates nötigen Temperatur.

Indes ist uns die Aufstellung einer einfachen und genauen Methode zum Nachweis von Perchloraten gelungen, welche auch ohne große Einbuße an Genauigkeit für Gemenge des Perchlorates mit Chloriden, Chloraten und Nitraten verwendbar ist. Natürlich sind für eine schnelle qualitative Probe Bedingungen erforderlich, unter welchen atmosphärische Luft die Genauigkeit der Reaktion nicht beeinflusst. Von den vielen von uns untersuchten Salzen geben wir geschmolzenem Chlorzink den Vorzug, hauptsächlich weil es bei genügender Reaktionsenergie gegen das Perchlorat nicht, wie Manganchlorür oder das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium, bei der hohen Reaktionstemperatur unter dem Einfluß gewöhnlicher Luft Chlor abgibt.

Bei den in Tabelle I verzeichneten Versuchen wurden wechselnde Mengen einer Lösung von überchlorsaurem Kali in einem Reagenzrohr zur Trockne verdampft und mit wasserfreiem Zinkchlorid geschmolzen. Eine durch Abschneiden eines gewöhnlichen zweikugeligen, geraden Trockenrohres hergestellte Kappe wurde nach Befeuchten der Innenfläche der Kugeln mit Jodkaliumlösung in das Reagenzrohr mit der größeren Kugel nach unten hineingetaucht. Das während des Erhitzens entwickelte Chlor wurde durch das aus dem Jodid freigemachte und später mit etwas Wasser von der Kappe abgespülte Jod bestimmt und mit Stärkelösung nachgewiesen.

Tabelle I.

Angewandtes KClO <sub>4</sub>	Grad der Stärkereaktion	Angewandtes KClO <sub>4</sub>	Grad der Stärkereaktion
0.00100 g	bedeutend	0.00005 g	deutlich
0.00050 „	„	0.00003 „	Spur
0.00020 „	„	0.00003 „	keine
0.00010 „	„	0.00001 „	„
0.00010 „	„	0.00000 „	„
0.00005 „	deutlich		



Für 0.00005 g Kaliumperchlorat ist die Probe scharf und deutlich; und, wie ersichtlich, kann natürlich die Gegenwart eines Chlorides in der ursprünglichen Substanz in keiner Weise die Genauigkeit der Reaktion beeinflussen. Jedoch müssen alle Substanzen, welche durch Zersetzung oder durch Lufteinfluß Chlor abgeben, vor Anwendung der Reaktion entfernt oder zerstört werden. Der Versuch ergibt, daß 0.1 g Kaliumchlorat durch Behandlung mit 5 ccm der stärksten Salzsäure und Eindampfen zur Trockne vollständig zersetzt wird. Salpetersäure verhält sich nicht so einfach bei der Zersetzung durch Salzsäure und läßt sich noch nach viermaliger gleicher Behandlungsweise im Rückstand nachweisen. Deshalb benutzten wir zur Zerstörung von Nitraten den allgemein gültigen, früher in diesem Laboratorium ausgearbeiteten<sup>1</sup> und zur quantitativen Bestimmungsmethode für Nitrate benutzten Zersetzungsgang und behandelten die trockene Substanz mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Manganchlorür in stärkster Salzsäure. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals in ähnlicher Weise mit 1 oder 2 ccm starker Salzsäure behandelt. Diese Zersetzungsmethode von Nitraten ist besonders vorteilhaft, da das Zersetzungsmittel selbst einen ausgezeichneten Indikator für die Vollständigkeit der Entfernung bildet. Zwei- oder dreimalige Behandlung reichen zur völligen Entfernung des Nitrats aus; jedoch ist vor weiterer Durchführung der Reaktion nötig, das zugesetzte Mangan zu entfernen, da Manganchlorid selbst beim Erhitzen an der Luft als Ersatz gegen Sauerstoff Chlor entwickeln würde. Eine Lösung von Natriumkarbonat ist zur Entfernung des Mangans (zugleich mit anderen verunreinigenden Substanzen) geeignet, und das Filtrat vom gefällten Mangankarbonat liefert beim Verdampfen einen Rückstand, welcher bei Behandlung mit wasserfreiem Zinkchlorid die Reaktionen des Perchlorats liefert, wenn letzteres in nachweisbarer Menge vorhanden ist. Die Resultate einer Reihe von Proben auf überchlorsaures Kali bei Gegenwart von Chlorat und Nitrat des gleichen Elementes sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

---

<sup>1</sup> GOOCH und GRUENER, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* **44**, 117.



**Tabelle II.**

Angewandtes $\text{KClO}_4$ g	Angewandtes $\text{KClO}_3$ g	Angewandtes $\text{KNO}_3$ g	Behandlung zur Ent- fernung des Chlorats und Nitrats	Reaktion auf Perchlorat
0.0005	—	—	durch $\text{HCl}$	stark
0.0003	—	—	" "	"
0.0002	—	—	" "	deutlich
0.0001	—	—	" "	"
0.0001	—	—	" "	Spur
0.0005	0.1	0.1	durch $\text{HCl} + \text{MnCl}_2$	stark
0.0003	0.1	0.1	" "	deutlich
0.0003	0.1	0.1	" "	"
0.0002	0.1	0.1	" "	Spur
0.0001	0.1	0.1	" "	"
0.0000	0.1	0.1	" "	keine

Somit ergibt sich, daß sich 0.0001 g überchlorsaures Kali bei Gegenwart von 0.1 g Nitrat oder Chlorat oder bei Gegenwart beider mit Sicherheit nachweisen lassen.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1894.

## Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke.

Von

F. A. GOOCH und D. ALBERT KREIDER.<sup>1</sup>

Mit einer Figur im Text.

Dafs Chlor je nach den Versuchsbedingungen in gröfserer oder geringerer Reinheit durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat dargestellt werden kann, ist von PEBAL<sup>2</sup> und SCHACHERL<sup>3</sup> gezeigt worden, doch ist unseres Wissens dieser Weg zur Chlорentwicklung für Laboratoriumszwecke nicht vorgeschlagen worden. Der Wert eines automatischen Entwicklungsapparates, in welchem ein reichlicher Chlorstrom sich ohne Gefahr oder Unbequemlichkeit beliebig entwickeln oder aufbewahren läfst, veranlafste uns, die günstigsten Bedingungen, unter denen sich Chlor sicher aus Chlorat entwickeln läfst, ausfindig zu machen.

PEBAL<sup>4</sup> zeigte, dafs das bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Chlornatrium durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Säure und 2 Teile Wasser) entwickelte Gas zu nahezu gleichen Teilen aus Chlor und Chlорdioxyd besteht. SCHACHERL<sup>5</sup> fand, dafs bei Einwirkung von Salzsäure, verdünnt mit zwei Volum Wasser, auf Kaliumchlorat der Chlorgehalt der gemischten Gase etwa 46 bzw. 57% betrug, je nachdem das angewandte Chlorat körnig oder feinpulverig war. Halbkonzentrierte Salzsäure lieferte ein Gas mit nahezu 60% Chlorgehalt, und dieser stieg auf fast 68% beim Durchleiten des Gases durch konzentrierte Salzsäure und Waschen mit Wasser. Ganz konzentrierte Salzsäure, welche auf 0° C. abgekühlt und dann nur gerade bis zum Beginn der Reaktion erwärmt war, lieferte bei Einwirkung auf das Chlorat ein Gas von 87% Chlorgehalt; liefs man aber eine Kaliumchloratlösung in heifse starke Salzsäure einfliefsen, so enthielt nach SCHACHERL das Gasgemenge nahezu 95% freies Chlor. Demnach scheint man die höchste Ausbeute an Chlor bei allmählichem Zuflufs einer Chlorat-

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORANT.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 177, 1.

<sup>3</sup> Ebenda 182, 197.

<sup>4</sup> l. c.

<sup>5</sup> l. c.

lösung zu heißer starker Säure zu erreichen, eine an einem automatischen Generator nicht leicht herzustellende Bedingung.

Der äußerst leichte Zerfall von Chlordioxyd in Chlor und Sauerstoff durch Wärme legt naturgemäß die Möglichkeit nahe, die Menge des im ersten Stadium entwickelten Chlors durch Arbeiten bei möglichst hoher Temperatur zu steigern. Um aber eine dem Siedepunkt des Wassers naheliegende Temperatur sicher zu erreichen, ist es nötig, die Stärke der benutzten Salzsäure so weit zu verringern, daß die Entwicklung von Chlorwasserstoff selbst und die daraus folgende Störung der regelmäßigen automatischen Wirkung des Generators vermieden wird; hierdurch giebt man allerdings den aus der Benutzung einer Säure vom höchsten Konzentrationsgrade entspringenden Vorteil preis.

Unsere Versuche ergaben, daß sich auch halbkonzentrierte Säure (spez. Gew. 1.10) zur Erreichung einer sehr befriedigenden Ausbeute an Chlor verwenden läßt. Wir wandten bei unserer Arbeit Kaliumchlorat an, welches in Platingefäßen geschmolzen und in Stangen gegossen, oder nach dem Erstarren der Schmelze in grobe Stücke zerbrochen war. Ein kleiner Kippscher Apparat, welcher in den beiden unteren Kammern etwa  $\frac{1}{2}$  l Flüssigkeit faßt, bildet einen bequemen Generator, und die erforderliche Temperatur läßt sich sicher erreichen durch Umgeben der beiden unteren Kammern mit einem geeigneten Metallrohre, durch welches man Dampf leitet; auch kann man den ganzen Apparat ebenso gut einfach in heißes Wasser stellen. Unter Beobachtung der einfachen Vorsichtsmaßregel, die Säure auf 60—70° C. zu erwärmen, bevor man sie langsam mit dem geschmolzenen Chlorat in Berührung treten läßt, ist die automatische Wirkung des Generators praktisch von keiner Schwierigkeit begleitet. Läßt man jedoch die kalte Säure auf das Chlorat einwirken, so wird sie mehr oder weniger mit Chlordioxyd gesättigt, und eine spätere Temperatursteigerung kann dann recht plötzlich eine Dissoziation des explosiven Gases hervorrufen, und die Flüssigkeit heftig aus dem Apparat hinausschleudern. Das direkt aus dem Generator entwickelte Gas ist niemals reines Chlor. Um die relativen Mengen Chlor und Chlordioxyd (nach PEBAL die einzigen Reaktionsprodukte) zu bestimmen, wurde das aus dem Apparat tretende Gas durch zwei Pipetten geleitet, welche mit Glashähnen versehen und mit einander verbunden waren. Nach längerem Durchleiten zur vollständigen Austreibung der Luft aus



den Pipetten schloß man die Hähne und löste die Pipetten von einander und vom Generator. Das in der einen Pipette enthaltene Gas wurde durch Zuleiten von Kohlensäure langsam in eine Lösung von Jodkalium getrieben; das in der zweiten Pipette enthaltene Gas wurde durch Kohlensäure langsam durch ein mit Asbest gefülltes und mit einem Bunsenbrenner auf Rotglut erhitztes Verbrennungsröhr gedrängt und dann durch eine Jodkaliumlösung geleitet. Das in beiden Fällen freigemachte Jod wurde in saurer Lösung mit Normalnatriumthiosulfat bestimmt, und der Unterschied in den gefundenen Jodmengen der Einwirkung des Sauerstoffs des Chlordioxydes zugeschrieben. Wir nahmen an, daß das Gas, welches die hinter einander aufgestellten Pipetten anfüllte, homogen war, was im vorliegenden Falle sehr wahrscheinlich zutraf. Die Temperatur der Säure im Apparat wurde durch Einsenken eines Thermometers in die unterste Kammer ermittelt, so daß die Angabe für die Temperatur der Einwirkung ein Annäherungswert ist.

Zwei Versuche mit halbkonzentrierter Säure von 80 und 81° ergaben ein Gasgemenge mit 81.6 bzw. 84 % Chlor. Bei einem Vergleichversuch mit der stärksten, auf 50° erwärmten Säure — die höchst erreichbare Temperatur ohne Entwicklung von Chlорwasserstoffgas — betrug die Ausbeute an Chlor 77.3 %. Demgemäß liefert halbkonzentrierte Säure von 80° eine bessere Ausbeute als die stärkste Säure bei 50°.

Bedeutend höhere Temperaturen als die angewandten lassen sich bei diesen Versuchen kontinuierlich kaum sicher einhalten, und dennoch war das Chlor sichtlich noch von beträchtlichen Mengen Oxyd begleitet. Wir versuchten deshalb, die Zersetzung des Oxydes zu vervollkommen durch Hindurchleiten des aus dem Generator tretenden Gasgemisches durch eine kleine, mit heiß gesättigter, konzentriert-salzsaurer Manganchlorürlösung gefüllte Waschflasche; wir bedienten uns in dieser Weise eines früher in diesem Laboratorium zur Zersetzung von Salpetersäure und Chlorsäure<sup>1)</sup> benutzten Verfahrens. Nach dem Austritt aus der Manganchlorürwaschflasche wurde das Gas durch Wasser geleitet, durch Chlorcalcium getrocknet, in den hinter einander aufgestellten Pipetten gesammelt und in der früher beschriebenen Weise analysiert.

<sup>1)</sup> *Amer. Journ. Sc. (Silliman)* 44, 117; 46, 231.

Die Resultate mehrerer Versuche, welche in dieser Weise durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Stärke der Salzsäure	Temperatur der Säure	Temperatur der $\text{MnCl}_2$ -Lösung	Anzahl der in einer Sekunde die Waschflasche passierenden Gasblasen	Procente Chlor
Spec. Gew. 1.1	83 °	90 °	5—6	87.5
" " 1.1	83	90	4—6	89.5
" " 1.1	70—80	90	1—2	96.7
" " 1.1	87.5	90	3	98.6
" " 1.1	83	90	3	96.9

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Wirksamkeit von Manganchlorür beträchtlich und bei langsamem Gasstrom natürlich am bedeutendsten ist. In der That entwickeln sich beim Durchleiten des Gasgemenges durch das Manganosalz kleine Chlorblasen auf der ganzen Oberfläche der Flüssigkeit. Für die meisten Laboratoriumszwecke ist das gewaschene Gas rein genug; braucht man jedoch Chlor völlig frei von Chlordioxyd, so erhält man es durch Hindurchleiten des gewaschenen Gases durch ein mit Asbest gefülltes und durch eine Bunsenflamme erhitztes Rohr.

Ist das Verbrennungsrohr ausnahmsweise erforderlich, so lasse man beim Ingangsetzen des Generators die Säure zuerst nicht in zu großer Menge zu dem Chlorat treten, damit nicht eine ungewöhnlich große Chlordioxydmenge, welche eine geringe Explosion im Verbrennungsrohr hervorrufen kann, in Freiheit gesetzt wird. Sollte dieses dennoch eintreten, so wird die Flüssigkeit der Waschflasche die Ausbreitung der Explosion bis zu dem Gas im eigentlichen Entwicklungsapparat verhüten, weshalb die Einschaltung der Waschflasche bei Anwendung des Verbrennungsrohres niemals unterlassen werden darf. Wir haben den Apparat, mit welchem nur in der Wärme gearbeitet werden darf, dann stets vollkommen handlich, sicher und ruhig automatisch wirkend befunden.

Da 1 g Kaliumchlorat nahezu  $\frac{1}{2}$  l Chlor liefert und 1 ccm Substanz mehr als 1 l entwickelt, so ist einsehbar, wie ein sehr kompender Apparat imstande ist, einen beträchtlichen Gas-



vorrat zu liefern. Braucht man häufig geringe Mengen Chlor, so bietet nach unserer Erfahrung der in nebenstehender Figur abgebildete kleine Apparat eine äußerst bequeme Ergänzung der Laboratoriumsausstattung. Derselbe läßt sich leicht herstellen aus einem Reagensrohr mit seitlichem Ansatz, Trichterrohr, Stopfen, Glashahn und Kolben. Der obere Teil des in der Mitte verjüngten Reagensrohres faßt leicht 10 g geschmolzenes Chlorat, und der Apparat fungiert beträchtliche Zeit hindurch zufriedenstellend, sobald der äußere Kolben mit heißem Wasser gefüllt ist. Bei Bedarf eines reineren Gases, als es der Generator direkt liefert, ist die Einschaltung einer kleinen Waschflasche mit heißer gesättigter Manganchlorürlösung in konzentrierter Salzsäure wünschenswert. Außerdem ist es durch Anwendung des Verbrennungsrohres möglich, das Chlor völlig oxydfrei zu erhalten, wobei jedoch etwas freier Sauerstoff dem Gase beigemischt wird.



Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1894.

# Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Von

S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 8 Figuren im Text.

Die genaue Bestimmung des Wassergehaltes bietet dem Analytiker nicht selten mannigfache Schwierigkeiten dar. Dies ist besonders der Fall, wenn die Temperatur, welche wir durch Erhitzen eines Hartglasrohres in einem gewöhnlichen Gasverbrennungsofen erhalten, nicht für die völlige Abgabe des Wassers genügt. Häufig ergeben die Bestimmungen aus dem Gewichtsverlust beim Glühen falsche Resultate durch den Verlust flüchtiger Bestandteile, oder eine Gewichtsvermehrung durch Oxydation. Die Anwendung eines besonderen Platintiegels, wie sie von GOOCH<sup>2</sup> vorgeschlagen wurde, liefert allerdings gute Resultate, jedoch es ist der Apparat zu kostbar und außerdem ergab sich die Notwendigkeit, den Tiegel, in welchem das Glühen vorgenommen wurde, durch einen äußeren Tiegel mit einem geschmolzenen Salz, z. B. Natriumcarbonat, zu umgeben, um den Durchgang der Gase durch das rotglühende Platin zu verhindern. Hierdurch wird der Apparat noch komplizierter, und die fortwährend wechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung des geschmolzenen Salzes zwischen den beiden Tiegeln nimmt dieselben derart mit, daß häufige Reparaturen notwendig werden. Die Anwendung einer Platinröhre, die mit verschiedenen, mit Borax<sup>3</sup> getränkten Asbestlagen umwickelt ist, wurde von CHATARD<sup>4</sup> vorgeschlagen, aber dieser Apparat ist ebenfalls teuer und kompliziert.

Die Erfahrungen, welche ich bei der Prüfung auf Wasser in Mineralien gesammelt habe, machten es wahrscheinlich, daß man recht gute Resultate erhalten kann nach folgender Methode: Eine gewogene Menge des Minerals wird in einem einseitig geschlossenen Rohre erhitzt, das Rohr plus Wasser gewogen, dann getrocknet

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verfassers, deutsch von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* (1880) 11, 247.

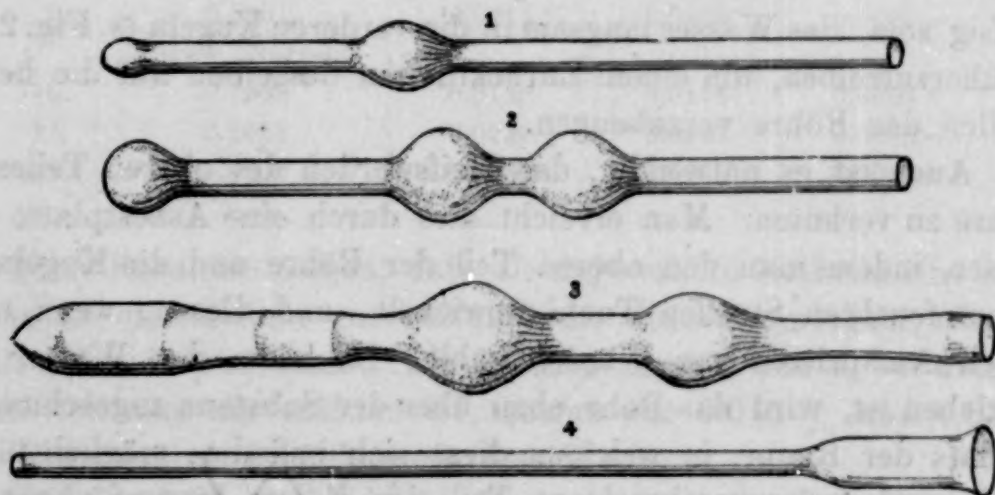
<sup>3</sup> Um den Durchgang der Gase zu verhindern.

<sup>4</sup> *Amer. Chem. Journ.* (1891) 13, 110.



und wieder gewogen. Wie aus dem folgenden hervorgeht, ergibt diese Methode recht genaue Resultate. Sie ermöglicht es zugleich, Wasserbestimmungen auszuführen, ohne Anwendung von Absorptionsröhren und irgend welchen Trockenapparaten. Diese Methode ist keineswegs neu. Sie wurde früher schon angewandt von Professor G. J. BRUSH<sup>1</sup> bei der Analyse des Sussexits  $H(Mg Mn)BO_3$ . Bei dieser Bestimmung wurde das Wasser ausgetrieben, die Röhre plus Wasser gewogen, das Wasser im Vacuum über Calciumchlorid entfernt, wieder gewogen und aus dem Verlust der Prozentgehalt berechnet.

Zunächst möchte ich kurz die Bedingungen beschreiben, unter denen die folgenden Bestimmungen ausgeführt wurden, und die nach meinen Erfahrungen am geeignetsten erscheinen, um zu guten Resultaten zu führen. Die Form der Röhren wurde je nach der Menge angewandten Minerals, und je nach der Leichtigkeit, mit welcher die Wasserabgabe erfolgte, gewählt. Oft wurde sie auch bestimmt durch die Notwendigkeit, eine Substanz hinzuzufügen, welche die Verflüchtigung eines Bestandtheiles verhinderte. Eine gewöhnliche an einem Ende geschlossene Hartglasröhre, von ungefähr 6 mm innerer Weite und einer Länge von 20—25 cm, war zuweilen vollkommen ausreichend; andere Formen, welche sich als sehr bequem erwiesen



Figuren 1—4.

haben, sind obenstehend abgebildet<sup>2</sup> (Fig. 1—3). Nummer 3 kann leicht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre hergestellt werden.

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Sc. and Arts [Sill.]* (1868) **46**, 240.

<sup>2</sup> Bei der Darstellung dieser Glühröhren kann man viel Zeit sparen, wenn man, anstatt dieselben jedesmal ganz neu herzustellen, an die schon gebrauchten einen neuen Boden anschmilzt.

Diese Röhren müssen durch Erwärmen und Luftdurchsaugen zunächst stets sorgfältig getrocknet werden, und zwar auch dann, wenn die Röhren scheinbar vollkommen trocken sind. Um die abgewogene Menge Substanz auf den Boden der Röhre zu bringen, ohne daß etwas an den Wänden hängen bleibt, wurde eine enge Trichterröhre (s. Fig. 4) benutzt. Diese läßt sich bequem reinigen, indem man mittels eines dünnen Drahtes einen Wattebausch hindurch zieht.

Für das Erhitzen benutzt man einen Bunsenbrenner oder die Gebläseflamme, je nach der erforderlichen Temperatur. Das freigewordene Wasser kondensiert sich an den kälteren Teilen der Röhre, ohne aus derselben entweichen zu können, da keine Luftbewegung innerhalb der Röhre möglich ist, abgesehen von der minimalen Strömung, welche durch die Ausdehnung der Luft bei Beginn des Erhitzens entsteht. Um im übrigen noch gegen jede Luftströmung, die Spuren von Wasser mit fortreißen könnte, gesichert zu sein, wird die Röhre durch ein kleines, kapillar ausgezogenes Röhrchen (s. Fig. 5), welches mittels Kautschuk festgehalten wird, verschlossen. Dasselbe wird beim



Figur 5.

Wägen abgenommen. Beim Erhitzen wird die Röhre in der Hand oder durch eine Klammer gehalten. Falls die Wassermenge beträchtlich ist, dürfte es zweckmäßig sein, das Wasser langsam in die vorderen Kugeln (s. Fig. 2 u. 3) hinüberzutreiben, um einem Zurückfließen desselben auf die heißen Stellen der Röhre vorzubeugen.

Auch ist es notwendig, das Heißwerden des oberen Teiles der Röhre zu verhüten. Man erreicht dies durch eine Asbestplatte oder besser, indem man den oberen Teil der Röhre und die Kugeln mit einem feuchten Streifen Tuch umwickelt, und diesen, wenn nötig, durch Aufspritzen von Wasser kühlt. Nachdem das Wasser ausgetrieben ist, wird das Rohr eben über der Substanz zugeschmolzen, so daß der Raum, in welchem diese sich befindet, möglichst klein wird, und der zugeschmolzene Teil der Röhre hierauf abgezogen. Letzteres ist nicht immer notwendig, aber meistens zweckmäßig. Der andere Teil, welcher das Wasser enthält, wird gereinigt, gekühlt und gewogen. Das Wasser kann dann schnell entfernt werden, indem man die Röhre erhitzt und einen Luftstrom durchsaugt. Nach dem Abkühlen wird die Röhre dann wieder gewogen.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden Versuche mit durchscheinendem, farblosen sizilianischen Gyps ausgeführt.



Diese Mineralprobe konnte als absolut rein betrachtet werden und enthielt nach der Theorie 20.93 % Wasser. Die Substanz wurde gepulvert und lufttrocken aus einem Wägeröhrchen eingewogen. Die Resultate waren folgende:

	Angewandter Gyps	Berechnet: H <sub>2</sub> O	Gefunden: H <sub>2</sub> O	Fehler
1.	0.20985	0.0439	0.0442	0.0003 +
2.	0.2417	0.0506	0.0505	0.0001 -
3.	0.2642	0.0553	0.0553	0.0000
4.	0.3505	0.0734	0.0731	0.0003 -
5.	0.4913	0.1028	0.1028	0.0000
6.	0.6457	0.1351	0.1352	0.0001 +
7.	2.0000	0.4186	0.4195	0.0009 +
8.	5.0643	1.0600	1.0623	0.0023 +

Folgende Bestimmungen vom Galmei und Natrolith mögen noch angegeben werden. Der Wasserverlust bei direktem Erhitzen im Tiegel ergab 7.76 % resp. 9.80 %.

	Angewandter Galmei	Berechnet: H <sub>2</sub> O	Gefunden: H <sub>2</sub> O	Fehler
9.	0.5301	0.0411	0.0406	0.0005 -
	Angew. Natrolit			
10.	0.1838	0.0180	0.0176	0.0004 -
11.	0.2553	0.0250	0.0247	0.0003 -
12.	1.0000	0.0980	0.0980	0.0000

Diese Resultate zeigen, daß die angewandte Methode eine recht genaue ist, und ebenso gut bei großem, wie bei geringem Wassergehalt anwendbar erscheint. Die Bestimmungen 7 und 8, bei welchen die Abweichung am größten ist, zeigen nur 0.045 % und 0.04 % Fehler, gegenüber dem theoretischen Wert.

Um die Anwendbarkeit der Methode auch für Fälle zu prüfen, bei welchen der Zusatz irgend einer Substanz, durch welche flüchtige Bestandteile zurückgehalten werden sollten, notwendig war, wurden Bestimmungen mit reinem krystallisierten Kupfersulfat und Eisensulfat ausgeführt. Diese enthielten nach der Theorie 28.87 % resp. 45.32 % Wasser. Um das Entweichen von SO<sub>3</sub> zu verhindern, wurde frisch geglühter Kalk mit den zu erhitzenden Salzen gemischt; das Mischen geschieht am besten in der Röhre mit einem feinen

korkzieherartig gebogenen Mischdraht. Es ergaben sich folgende, sehr zufriedenstellende Zahlen:

	Angewandtes $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Berechnet: $\text{H}_2\text{O}$	Gefunden: $\text{H}_2\text{O}$	Fehler
1.	0.2458	0.0887	0.0885	0.0002 —
2.	0.3532	0.1274	0.1270	0.0004 —
3.	0.3613	0.1304	0.1296	0.0008 —
4.	0.3779	0.1363	0.1359	0.0004 —
5.	1.7587	0.6347	0.6343	0.0004 —
	Angew. $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$			
6.	0.1138	0.0516	0.0516	0.0000
7.	0.2150	0.0975	0.0978	0.0003 +

Häufig kommt es vor, daß Wasser bestimmt werden soll in Verbindungen, die beim Glühen Kohlendioxyd abgeben, so z. B. bei Gesteinsanalysen, wenn Calcit zugegen ist. Um in diesem Falle die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, habe ich Bestimmungen mit reinem krystallisierten Kaliumbikarbonat ausgeführt; dasselbe soll beim Glühen 8.99 %  $\text{H}_2\text{O}$  und 22 %  $\text{CO}_2$  abgeben. Auch wurde Gyps mit Calcit gemischt zu den Versuchen angewandt. Das entstandene Kohlendioxyd muß natürlich vor dem Wägen aus der Röhre entfernt werden. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man das Rohr mit dem offenen Ende nach unten und bei abgenommenem Deckröhrchen unter 40° geneigt hält. Das schwere Kohlendioxyd fließt dann langsam ab. Zuerst vermindert sich das Gewicht des Rohres sehr schnell, wird dann aber nach 3 Stunden fast konstant, und der Verlust beträgt nun fast 0.0003 g für jede Stunde, welche die Röhre geöffnet ist. Es muß also eine Korrektur in Rechnung gezogen werden, welche dieser Zahl entspricht. Außerdem wird das austretende Kohlenstoffdioxyd Wasserdampf mitnehmen, indes kann man hierfür leicht ebenfalls eine Korrektur anbringen, wenn die Menge des entstehenden Kohlenstoffdioxyds bekannt ist. Unter der Annahme, daß das Gas mit Wasserdampf gesättigt ist, und aus der Röhre bei mittlerem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 20° austritt, werden jedesmal 0.0096 g  $\text{H}_2\text{O}$  durch 1 g Kohlenstoffdioxyd mitgenommen werden. Bei den folgenden Bestimmungen wurden die Röhren in geneigter Lage drei und mehr Stunden offen gelassen. Dieser Zeit entsprach die erste Korrektur. Die andere für das



durch die Kohlensäure mit geführte Wasser beträgt für jedes angewandte Gramm  $\text{KHCO}_3$  0.0021 g.

	Angewandtes $\text{KHCO}_3$	Berechnete g $\text{H}_2\text{O}$	Gefundene g $\text{H}_2\text{O}$	Korrigierte g $\text{H}_2\text{O}$	Fehler
1.	0.2694	0.0242	0.0225	0.0242	0.0000
2.	0.4641	0.0417	0.0395	0.0418	0.0001 +
3.	0.5064	0.0455	0.0438	0.0458	0.0003 +
4.	1.0055	0.0904	0.0869	0.0902	0.0002 -
5.	1.0089	0.0907	0.0881	0.0912	0.0005 +
6.	1.5109	0.1357	0.1312	0.1357	0.0000
7.	2.0000	0.1798	0.1747	0.1796	0.0002 -
8.	2.7690	0.2489	0.2393	0.2463	0.0026 -

Die größte Abweichung von der Theorie zeigt in dieser Reihe Nr. 8. Der Fehler beträgt hier 0.1 %.

Bei den Bestimmungen des mit Calcit gemischten Gypses läßt sich nicht genau sagen, wie viel  $\text{CO}_2$  ausgetrieben wird, da es nicht bekannt ist, bis zu welchem Grade der Calcit zersetzt wird. Es wurde hier also nur die Korrektur für die Zeit, während welcher die Röhre geöffnet war, berücksichtigt.

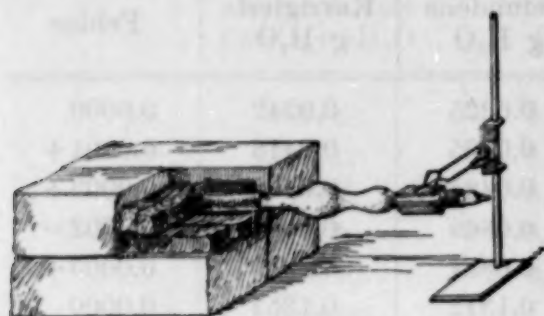
	Angew. Gyps	Angew. Calcit	Berechnete g $\text{H}_2\text{O}$	Gefundene g $\text{H}_2\text{O}$	Korrigierte g $\text{H}_2\text{O}$	Fehler
1.	0.2668	0.1000	0.0558	0.0549	0.0558	0.0000
2.	0.3503	0.2000	0.0733	0.0712	0.0721	0.0012 -
3.	1.0000	1.0000	0.2093	0.2084	0.2093	0.0000

Auch diese Resultate sind völlig zufriedenstellend, und es dürfen also alle nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen als recht genaue angesehen werden.

Indessen wurde doch bei Mineralien, welche das Wasser erst bei sehr heftigem Glühen abgeben, beobachtet, daß die Röhren über der Gebläseflamme nicht genügend erhitzt werden konnten. Viele Versuche wurden mit Talk, Chondrodit und Staurolith ausgeführt, bei welchen Bleioxyd, Wismutoxyd und eine Mischung von ersterem mit Natriumkarbonat als Flussmittel angewandt wurden. Aber die Resultate waren nicht zufriedenstellend.

Augenscheinlich war eine stärkere Erhitzung notwendig, und demgemäß wurde hierzu folgende Anordnung benutzt. Es wurde eine Art Ofen aus feuerfesten Ziegelsteinen konstruiert, der mit

Holzkohlen ausgekleidet war<sup>1</sup> (s. Fig. 6). Die beste Form für das in diesem Fall angewandte Rohr zeigt Fig. 3, welches aus einem einfachen Verbrennungsrohr gemacht ist. Um das Glas zu schützen,



Figur 6.

ist der untere Teil mit einem Mantel von Platinblech umgeben. Man biegt dieses zuerst um eine Röhre von kleinerem Durchmesser als dem der Erhitzungsröhre und zwingt es dann über das untere Ende der letzteren. Wenn dieses Platinblech richtig um das Rohr gelegt ist, so wird die Elastizität des Platins vollkommen ausreichen, um dasselbe in seiner Lage fest zu halten. Im Ofen wird das Rohr gehalten, wie Figur 6 zeigt. Über das Ende der Röhre wird ebenfalls ein Stück Kohle gelegt, und dann die Gebläseflamme in horizontaler Lage auf die Seite des Apparates gerichtet. Die Hitze, welche auf diese Weise erhalten wird, ist sehr stark, und bringt die Röhre in volle Weißglut. Man muß darauf achten, daß der äußere Teil der Röhre gut durch Asbestplatten und Umwicklung der Kugeln mit feuchtem Tuch geschützt ist, da die Wärme von den glühenden Kohlen lebhaft ausstrahlt. Nachdem das Glühen beendet ist, wird eine Glasröhre an das Platinblech angeschmolzen, um es daran halten zu können, und das Ende der Erhitzungsröhre abgeschmolzen. Das Glas läßt sich leicht vom Platinblech trennen, indem man das Ganze heiß in kaltes Wasser bringt, wodurch das Glas abspringt. Um die Anwendbarkeit dieser Glühmethode zu prüfen, wurden Bestimmungen mit Talk von FOWLER, N. Y., ausgeführt. Das Material war nicht absolut rein, und daher muß der Grad der Genauigkeit der Methode nach der guten Übereinstimmung, welche die Versuche unter sich zeigen, beurteilt werden.

	Angewandter Talk			Gefunden: H <sub>2</sub> O	Prozent- gehalt
1.	0.5000	ohne Zusatz	—	0.0232	4.64
2.	0.5000	gemischt mit	0.50 g CaO	0.0224	4.48
3.	0.5000	" "	0.75 " PbO	0.0230	4.60
4.	1.0100	" "	1.50 " "	0.0451	4.47
5.	0.9637	" "	2.00 " "	0.0426	4.42

<sup>1</sup> Wenn keine feuerfesten Ziegel zur Hand sind, lassen sich auch gewöhnliche anwenden. Nur zerspringen sie bald bei der außerordentlichen Hitze. Als Kohle dient am besten die für Lötrohrzwecke angewandte.



Der Talk enthielt etwas Fluor, daher war auch das Glas, als es ohne Zusatz erhitzt wurde, etwas geätzt und das Wasser deutlich sauer. Der Prozentgehalt der ersten Bestimmung ist daher jedenfalls zu hoch. Das Mittel aus den Bestimmungen 2, 4 und 6, 4.46% liegt wahrscheinlich sehr nahe dem wirklichen Wert. Die Menge des als Flußmittel angewandten Bleioxyds hängt ab von der Schmelzbarkeit des Minerals. Bei einem unschmelzbaren Körper, wie dem Talk, dürfte die Grenze mit dem doppelten Gewicht der angewandten Substanz erreicht sein. Bei einem leichter schmelzbaren Körper muß weniger angewandt werden. Es ist darauf zu achten, daß der Inhalt der Röhre gerade bis zu dem Grade flüssig wird, daß man sicher geht, eine vollständige Zersetzung des Körpers zu erreichen, aber er darf auch nicht so flüssig sein, daß das Glas durchschmilzt. Hierdurch würde nicht nur die Bestimmung hinfällig sein, sondern wahrscheinlich auch das Platin angegriffen werden. Kleine Mengen von Bleioxyd genügen nicht immer, um das Fluor zurückzuhalten. So war bei einer Wasserbestimmung im Topas — 1 g des Minerals war mit dem doppelten Gewicht Bleioxyd geschmolzen — das entweichende Wasser stark sauer. Für diese Versuche diene Bleiglätte, die bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzt wurde, um Wasser und eventuelle flüchtige Bestandteile zu entfernen. Dies Material ist nicht hygroskopisch und kann lange an der Luft liegen bleiben, ohne irgend welche merkbare Gewichtszunahme zu erleiden.

Die intensive Hitze, welche mit dem vorher beschriebenen Holzkohlenofen erreicht werden kann, ermöglicht die vollständige Zersetzung eines Minerals durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in einer Verbrennungsröhre. Man kann dann auch das Wasser in einem gewogenen Absorptionsapparate mittelst Schwefelsäure oder Chlorcalcium auffangen. Zu diesem Zweck wurde ein Stück Verbrennungsröhre von 15 mm innerem Durchmesser in der Art ausgezogen, wie es Fig. 7 zeigt. Das Ende ist abgerundet und



Figur 7.

etwas ausgeweitet. Zwei Platincylinder sind an diesem Rohr befestigt, einer von der inneren Seite, der andere außen. Diese sind aus Stücken Platinblech, ungefähr 0.07 mm dick und  $8 \times 11$  cm

groß, gefertigt. Man stellt auch diese her, indem man das Blech um Röhren biegt, deren Durchmesser derartig gewählt ist, daß die Cylinder, nachdem sie um die Verbrennungsröhre gelegt sind, durch die Elastizität des Platins fest an dem Glasrohre anliegen. Ein weites Platinschiffchen, 7—8 cm lang und 11—12 mm im Durch-



Figur 8.

messer, mit einem Querschnitt, wie in Figur 8 angegeben ist, ist für die Einführung der Substanz besonders geeignet, da es leicht 1 g Mineral mit 5 g Natriumkarbonat gemischt fassen soll. Natriumkarbonat nahe bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt, ist nicht sehr

hygroskopisch. So nahmen 2.5 g auf einem Uhrglas ausgebreitet in 15 Minuten nur 0.0002 g an Gewicht zu. — Nachdem das Schiffchen mit der Mischung in das Platingehäuse geschoben ist, wird die Röhre mit einem passenden Trocken- und Absorptionsapparat verbunden, und in dem Ofen (entsprechend Fig. 6, nur genügen hier drei Ziegelsteine) erhitzt. Die Röhre wird in den Winkel gelegt, welcher durch die Kohlenbekleidung gebildet ist. Dann werden einige Stücke Kohle seitwärts davor gelegt, so daß eine Öffnung, durch welche die Flamme zu richten ist, bleibt, und schließlich die Röhre mit einem Stück Holzkohle bedeckt; in dieser Weise kann die Röhre leicht bis zur vollen Weißglut erhitzt werden. Treibt man dann einen langsamen Strom trockner Luft durch den Apparat, so wird das freiwerdende Kohlendioxyd entfernt und das abgeschiedene Wasser in dem gewogenen Absorptionsapparat aufgenommen. Das Glas schmilzt zwischen den Platincylindern, aber bei einer ganzen Reihe von Versuchen wurde niemals bemerkt, daß das Glas sprang oder irgendwie undicht wurde. Nach dem Glühen springt die Röhre nicht, wenn man sie langsam auf den Kohlen erkalten läßt, jedoch kann man die Röhre nicht zum zweiten Male benutzen, weil das Glas da, wo es fest an das Platin angeschmolzen ist, beim abermaligen Erwärmen zu leicht springt.

Bei der hohen Temperatur, der das Glas ausgesetzt ist, wird es natürlich sehr weich, und die Enden der Röhre müssen daher sorgfältig gestützt sein; auch ist es notwendig, die Gummiverbindungen und den Absorptionsapparat gut durch Asbestplatten zu schützen. Durch Anwendung eines Deckels für das Schiffchen wird ein Verlust der Substanz vermieden, und nach der Wasserbestimmung kann der Glührückstand noch für die übrige Analyse benutzt werden. Bei der Untersuchung einiger Topasproben wurden mit der entweichenden Kohlensäure Spuren des Minerals und Natrium-



karbonat in Form eines feinen Beschlages mitgeführt. Jedoch liefs sich ein Eindringen desselben in den Absorptionsapparat leicht verhindern durch einen losen Asbestpfropfen, der vor das Schiffchen gelegt wurde.

Drei Bestimmungen mit derselben Probe von Talk, welche zur Prüfung der früheren Methode gebraucht wurde, ergaben 4.46 ‰, 4.37 ‰ und 4.44 ‰ Wasser, im Mittel 4.42 ‰. — Nach Beendigung des Versuches kann das Glas leicht von dem Platinblech entfernt werden, indem man die heifse Röhre in kaltes Wasser taucht; geglättet wird es dann durch Rollen mit einer Glasröhre.

Diese Methode ist anwendbar für die Wasserbestimmung bei allen Mineralanalysen, und sie ergibt bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate. In ihren wesentlichen Einzelheiten, der Zersetzung durch Schmelzen mit Alkalikarbonat und des Wasserauffangens in einem gewogenen Absorptionsapparat, ähnelt sie den Methoden von LUDWIG<sup>1</sup> und SIPOCZ<sup>2</sup>.

Der erstere empfiehlt den Gebrauch einer besonders konstruierten Platinröhre, in welcher das Mineral geschmolzen wurde mit einer Mischung von trockenem Kalium- und Natriumkarbonat. SIPOCZ gebrauchte ein Porzellanrohr und führte die Schmelze mit den gemischten Karbonaten in einem Platinschiffchen aus. Der Gebrauch eines Glasrohres hat entschiedene Vorteile vor Porzellan und Platin voraus. Der Gang des Prozesses kann genau überwacht werden, und die intensive Hitze, die vermittelst des Kohlenofens zu erhalten ist, ermöglicht es, Natriumkarbonat für die Schmelze zu verwenden, wodurch man den lästigen Gebrauch des sehr hygroskopischen Kaliumkarbonats umgeht. Der Ofen dürfte auch bei anderen Experimenten geeignete Verwendung finden, bei denen intensive Hitze erforderlich ist.

Diese Untersuchung wurde zur Auffindung einer einfachen Methode der direkten Wasserbestimmung in schwer zerlegbaren Mineralien unternommen, und die oben angeführten Resultate zeigen, dafs die angewandte Methode sehr genau ist. Das Glühen in einem einseitig geschlossenen Rohr ist ebenso einfach, wie die Bestimmung aus dem Glühverlust. Die direkte Wägung des Wassers ist im ganzen vorzuziehen, da sonst die Möglichkeit vorhanden ist, dafs irgend-

<sup>1</sup> *Tscherm. min. Mitt.* (1875), 214.

<sup>2</sup> *Sitzungsb. K. K. Akad. Wiss. Wien* (1877) 76, 51.

welche flüchtigen Bestandteile beim Glühen auch abgegeben werden, und so die Resultate ungenau werden. Zum Beispiel verlor die Talkprobe, die bei den obigen Versuchen angewandt war, und 4.42 %  $H_2O$  ergab, beim direkten Erhitzen 4.87 %. Hervorgerufen wurde dieses höhere Resultat durch die Gegenwart geringer Mengen von Fluor, welches mit dem Wasser frei wird, und dann wahrscheinlich Spuren von Silicium mitnimmt.

*Laboratory of Mineralogy and Petrography, Sheffield Scientific School.  
New Haven, Conn., April 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1894.



# Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. SÖRENSEN.

## II. Darstellung von Ammoniumnitrit.

Die Litteratur über die Darstellung von reinem Ammoniumnitrit ist nicht reichhaltig:

BERZELIUS<sup>1</sup> stellte eine farblose Lösung von Ammoniumnitrit durch Umsetzung zwischen Bleinitrit und Ammoniumsulfat dar und erhielt auch die feste Substanz (durch Verdunsten in trockenem Luftstrom) als undeutlich krystallisierte Salzmasse. — MILLON<sup>2</sup> stellte Ammoniumnitrit durch Einleiten der beim Erhitzen von Bleinitrat entwickelten Dämpfe in starkes Ammoniakwasser unter Kühlung in Kältemischung dar. Die Lösung wurde über gebranntem Kalk in einer Ammoniakatmosphäre eingeeengt; nach Auskrystallisation des Ammoniumnitrats bekam er zuletzt Ammoniumnitrit; ich glaube aber nicht, daß es möglich ist, auf diese Weise nitratfreies Nitrit zu erhalten. — O. L. ERDMANN<sup>3</sup> benutzte zur Darstellung von verschiedenen salpetrigsauren Doppelsalzen eine wässrige Lösung von Ammoniumnitrit, über welche er wie folgt berichtet: „Um eine konzentrierte Lösung dieses Salzes zu erhalten, wurde das innere Rohr eines größeren LIEBIGSchen Kühlers mit Stücken von kohlensaurem Ammoniak, die mit Wasser befeuchtet waren, gefüllt, und die aus Stärke und Salpetersäure entwickelten gelben Dämpfe oben hineingeleitet, worauf eine konzentrierte Lösung des Salzes unten abtropfte.“ — BERTHELOT<sup>4</sup> hat Ammoniumnitrit durch Umsetzung zwischen Baryumnitrit und Ammoniumsulfat in äquivalenten Verhältnissen und Abwässern der Lösung unter vermindertem Druck über gebranntem Kalk bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Eindampfung dauerte mehrere Wochen und die Ausbeute war 30—40% von der theoretischen.<sup>5</sup>

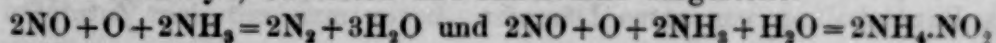
<sup>1</sup> *Gilb. Ann.* (1812) **40**, 206.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Phys.* (1847) [3] **19**, 255.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* (1866) **97**, 395.

<sup>4</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1874) [2] **21**, 55.

<sup>5</sup> BERTHELOT hat außerdem Ammoniumnitrit in kleinerer Menge aus trockenem Stickoxyd, Sauerstoff und Ammoniak dargestellt:



Sowohl diese Methode, als auch die von BERZELIUS zur Darstellung von Ammoniumnitritlösung angewendete giebt natürlicherweise reine Lösungen; es wäre aber wünschenswert, daß man diese Lösung direkter darstellen und aus derselben das feste Salz schneller als durch langsame Abdampfung über gebranntem Kalk erhalten könnte. Dieses ist mir durch verschiedene Abänderungen der ERDMANNschen Methode und Abscheidung des Ammoniumnitrits durch Ätheralkohol gelungen.

### Darstellung von Ammoniumnitrit.

1—2 kg käufliches Arsenigsäureanhydrid wird in einem Kolben (von 2—3 l) mit 150—200 ccm von einer Mischung gleicher Raumteile Wasser und Salpetersäure (hier wie später ist gewöhnliche, konzentrierte Salpetersäure mit ca. 66%  $\text{HNO}_3$  gemeint) übergossen. Nach Umschütteln wird auf Wasserbade erwärmt bis zur lebhaften Entwicklung von roten Dämpfen und dann unter fortwährender Erwärmung Säure hinzuge tropft.<sup>1</sup> Unter diesen Verhältnissen bekommt man einen lebhaften und regelmässigen Gasstrom mit stetigem Überschufs von Stickoxyd und vermeidet fast völlig das Schäumen.

Die entwickelten roten Dämpfe werden durch einen Rückflusskühler, dann durch eine leere WOLFFsche Flasche und schliesslich durch einen hohen Cylinder, in welchem das kohlen saure Ammoniak sich befindet, geleitet; die Flasche und der Cylinder werden mit Eiswasser gekühlt. Durch eine nach dem Cylinder eingeschobene WOLFFsche Flasche mit Wasser überzeugt man sich, daß Stickoxyd immer im Überschufs gegenwärtig ist.

Die Reaktion beginnt sogleich, und die Salzmasse zerfliesst allmählich durch das bei dem Prozeß gebildete Wasser, dasselbe reicht jedoch nicht hin, alles Ammoniumnitrit bei dieser Temperatur aufzulösen. Man sieht aber leicht, wenn der grösste Teil des Ammoniumkarbonats umgebildet ist und bricht dann die Entwicklung ab. Zu jedem Versuche habe ich 200 g trockenes, mäfsig pulverisiertes Ammoniumkarbonat, das drei Viertel des Cylinders anfüllte,

<sup>1</sup> 10—20 Tropfen in der Minute; zuerst werden 150 ccm Salpetersäure + 150 ccm Wasser, dann der Reihe nach 200 ccm  $\text{HNO}_3$  + 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 250 ccm  $\text{HNO}_3$  + 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und reine Salpetersäure angewendet. Wird die Gasentwicklung des Abends unterbrochen, so erwärme man morgens bis zur lebhaften Entwicklung von roten Dämpfen, bevor man mit dem Zutropfen der Säure beginnt.



angewendet. Nach 24—36 Stunden ist die Umbildung in Nitrit vollendet.

Zu der halbflüssigen Masse<sup>1</sup> wird 200 ccm abs. Alkohol zugesetzt, wonach das Ganze unter wiederholtem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde bei Zimmertemperatur hingestellt und dann filtriert wird. Nach dem Waschen mit 100 ccm abs. Alkohol bleibt ein Rest (R), hauptsächlich aus Ammoniumkarbonat bestehend, und eine Lösung von Ammoniumnitrit. Letztere wird in Eiswasser gekühlt und durch Zusatz von 500 ccm Äther in Anteilen das Ammoniumnitrit abgeschieden.<sup>2</sup> Nach halbstündigem Stehen in Eiswasser wird dekantiert, man übergießt den zurückbleibenden Niederschlag mit 50 ccm abs. Alkohol und setzt nach dem Umrühren 50—100 ccm Äther hinzu. Nach kurzem Stehenlassen dekantiert man und wiederholt, wenn nötig, diese Behandlung, worauf der Niederschlag durch Dekantieren, erst mit einer Mischung von 1 Tl. Alkohol und 3 Tl. Äther und dann mit reinem Äther gewaschen wird. So schnell wie möglich wird der Niederschlag mit reinem Äther aufs Filter gebracht und zwei bis drei Mal mit reinem Äther, unter stetigem Pressen mit einem Spatel an der Wasserluftpumpe, gewaschen und schließlich von der letzten Spur Äther durch kurzes Verweilen über konz. Schwefelsäure befreit. Ohne diese Vorsicht ist es kaum zu vermeiden, daß das Produkt zum Teil zerfließt.

Die Ausbeute beträgt 50—60 g Ammoniumnitrit, welches feucht ist und eine Spur von Ammoniumkarbonat enthält und daher nach Ammoniak riecht; der Gehalt an Ammoniumnitrit (bestimmt bei Titrierung mit Kaliumpermanganat) hat zwischen 90.9—94% variiert.

Aus dem Rest (R), der gewöhnlich 30—50 g beträgt, kann durch Behandlung mit Weingeist von 96%, Fällung der Lösung mit Äther und Waschen wie oben, ein anderes Produkt gewonnen werden; dieses Salz beträgt 5—10 g und ist sogleich rein (enthält 99.1 bis 99.7%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ), wogegen das Hauptprodukt umkrystallisiert werden muß. Zu diesem Zwecke wird es mit 400 ccm Weingeist von 96% (und bei Abwesenheit von Ammoniakgeruch mit ein wenig festem Ammoniumkarbonat) unter häufigem Schütteln hingestellt. Nach Verlauf eines Tages ist der größte Teil aufgelöst, worauf man filtriert und den Rest in 50—100 ccm Weingeist löst. Die vereinigten Filtrate werden nach Kühlung in Eiswasser mit Äther (ca. 800 ccm)

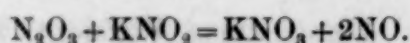
<sup>1</sup> 1 ccm der Flüssigkeit enthält 0.6—0.7 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

<sup>2</sup> Der Niederschlag beginnt dann zu zerfließen, und bei Zusatz von mehr Äther würde man zwei nicht mischbare Flüssigkeiten bekommen.

gefällt und der Niederschlag kann gleich mit Äther gewaschen werden, wird aber übrigens ganz wie oben behandelt. Zusatz von mehr Äther giebt wohl ein wenig grössere Ausbeute, lohnt sich aber nicht. Man bekommt 70—75% des Rohproduktes, folglich von obiger Menge 37—44 g mit einem Ammoniumnitritgehalt von 99.0—99.5%.

Ich habe versucht, partiell in Weingeist zu lösen oder fraktioniert mit Äther zu fällen, die verschiedenen Produkte zeigten aber ungefähr die gleiche Zusammensetzung. Ich glaube deswegen, daß die Verunreinigung des Rohproduktes Wasser ist, ausserdem ein wenig Ammoniumkarbonat und Ammoniumnitrat, welches entweder in der Lösung nach der Umkrystallisation bleibt, oder in kleinerer Menge als 1% anwesend ist. An diese Darstellungsweise möchte ich nur einige Bemerkungen knüpfen:

a) Ich habe versucht, bevor ich das Salpetrigsäureanhydrid<sup>1</sup> durch das Ammoniumkarbonat leitete, jenes durch eine gesättigte Lösung von Kaliumnitrit zu waschen, aber ohne Erfolg. Eine solche verhält sich nämlich gegen salpetrigsaures Anhydrid wie Wasser, die Flüssigkeit wird blau und unter Stickoxydentwicklung beginnt Kaliumnitrat sich auszuscheiden:



Ganz dieselbe Umsetzung findet statt, wenn Salpetrigsäureanhydrid durch einen mit festem, in erbsengroße Stücke zerschlagenem Kaliumnitrit gefüllten Turm geleitet wird, indem erst die Feuchtigkeit und das freie Alkali und dann das Kaliumnitrit selbst zersetzt wird. Erst wenn die ganze Masse mit einer trockenen, pulverförmigen Rinde überzogen ist, beginnen rote Dämpfe durchzugehen. Ich werde nur eine einzige Analyse anführen: Das angewendete Kaliumnitrit enthielt vor der Benutzung in der äusseren Rinde 92.2%  $\text{KNO}_2$  und im Kerne 93.0%  $\text{KNO}_2$ , nach der Anwendung

<sup>1</sup> Die roten Dämpfe wirken ja nämlich ganz wie solches, doch muß ich hier ein paar Versuche anführen, ohne näher auf den grossen Streit zwischen LUNGE einerseits und besonders LUCK, MOSER, WITT, RAMSAY und CUNDALL andererseits hinsichtlich der Existenz des Salpetrigsäureanhydrids in gasförmigem Zustande eingehen zu wollen. Ein mässiger Strom von Untersalpetersäuredampf (aus Bleinitrat dargestellt und durch Destillation gereinigt) mit einem grossen Überschuss von Stickoxyd (aus Schiefsbaumwolle, Eisenchlorür und Salzsäure dargestellt) gemischt, wirkt, Ammoniumkarbonat gegenüber, wie die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe, während Untersalpetersäure allein, wie zu erwarten war, gleiche Moleküle Nitrat und Nitrit giebt. Bei zu schneller Gaszufuhr wird immer viel Ammoniumnitrat gebildet.



aber in der äußeren Rinde 5.7 %  $\text{KNO}_2$  und im Kerne 93.0 %  $\text{KNO}_2$ .

Ammoniumnitrit verhält sich gegen Salpetrigsäureanhydrid wie Kaliumnitrit, und man versteht dann, daß man bei der Darstellung von Ammoniumnitrit nur einen mäßigen Strom von salpetrigsaurem Anhydrid verwenden darf, um auf keinen Fall im Reaktionscylinder dieses im Überschufs zu haben.

b) Zur Vergleichung mit der Fällungsmethode habe ich Ammoniumnitritlösungen unter verschiedenen Bedingungen verdunstet; die Resultate sind folgende:

$\alpha$ ) 2 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  in 2 ccm ammoniakalischem Wasser gelöst, wurde in starkem Luftzuge hingestellt. Nach Verlauf von 5 bis 6 Tagen war das Wasser verdampft und nur ca. 0.01 g Ammoniumnitrat mit Spuren von Nitrit zurückgeblieben.<sup>1</sup>

$\beta$ ) Besser und schneller geht das Verdunsten in trockenem Luftstrome nach BERZELIUS (siehe oben). 2 g Ammoniumnitrit (enthielt 99.7 %  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ) in 2 ccm ammoniakalischem Wasser gelöst, wurde in 24 Stunden mittels eines mit konzentrierter Schwefelsäure und festem Kalihydrat getrocknenen Luftstromes abgedunstet. Die Ausbeute war ca. 1.2 g, und das gebildete Salz enthielt 99.5 %  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

$\gamma$ ) 40—50 ccm auf gewöhnliche Weise gewonnene Ammoniumnitritlösung (0.6—0.7 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  in 1 ccm enthaltend, siehe oben) wurde in einer Kohlensäureatmosphäre über konz. Schwefelsäure hingestellt. Nach 2—3 Wochen begannen gelbe Krystallkrusten an den Seiten der Schale sich abzusetzen und zum Schluß, nach 4—5 Wochen, schieden sich weißse, undeutliche Krystalle auf dem Boden der Schale aus. Die Ausbeute war gering, und die Lösungen der Salze reagierten stark sauer und rochen nach Stickoxyden. Das zuerst ausgeschiedene Salz enthielt 27.2 %  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , wogegen das letzte Salz etwa reines Nitrat war und nur 6.3 % Nitrit enthielt.

$\delta$ ) Besser gelingt das Verdunsten über gebranntem Kalk.<sup>2</sup> 10—12 g rohes Ammoniumnitrit (90.9 %  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  enthaltend) in 25 ccm Wasser gelöst, wurde nach Zusatz von 1 ccm Ammoniumkarbonatlösung über gebranntem Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre hingestellt. Bereits nach zwei Tagen begann die Krystallisation, an den Seiten der Schale in unkrystallinischen Massen, am

<sup>1</sup> Mit BERTHELOTS Angabe übereinstimmend (l. c.).

<sup>2</sup> Vergl. MILLON (l. c.) und BERTHELOT (l. c.).

Boden aber in feinen, federförmigen Krystallen, und nach 5—6 Tagen war alles trocken. Die Ausbeute war ca. 8 g geruchloses, in Lösung neutral reagierendes Salz. Das krystallinische am Boden ausgeschiedene Salz enthielt 97.8%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , das andere unkrystallinische dagegen nur 94%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

#### Eigenschaften des Ammoniumnitrits.

Das feste Salz bildet eine undeutliche, krystallinische Masse, nur bei langsamer Ausscheidung kann man federförmige Krystalle oder schöne Nadeln erhalten (z. B. wenn eine weingeistige Lösung von Ammoniumnitrit mit Äther gefällt wird und das Filtrat nach Zusatz von ein wenig Äther eine Zeit lang steht). Das Salz ist farblos mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, welcher möglicherweise von geringen Unreinheiten herrührt (z. B. Einwirkung des salpetrigsauren Anhydrids auf die Kautschukschlangen des Apparates), denn diese Färbung kommt besonders bei dem rohen Salz zum Vorschein.

Ammoniumnitrit ist in Wasser unter Wärmeabsorption leicht löslich; an gewöhnlicher Luft zerfließt es. In absolutem Weingeist ist es einigermaßen leicht, aber langsam löslich; aus dieser Lösung kann es zum größten Teil durch Äther, Chloroform oder Essigäther gefällt werden. In wasserhaltigem Weingeist ist Ammoniumnitrit leichter und etwas schneller löslich, in käuflichem Methylalkohol ist es ziemlich leicht, in Chloroform, Essigäther und Äther dagegen wenig oder nicht löslich.

Schon MILLON hat bemerkt, daß eine saure Lösung von Ammoniumnitrit weit intensiver als eine neutrale oder alkalische Lösung zersetzt wird; ein analoges Verhalten zeigt das feste Salz. Ich verwendete ein trockenes, geruchloses Präparat, welches in wässriger Lösung neutral oder äußerst schwach sauer reagierte und 99.5%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  enthielt. Zu jedem Versuche benutzte ich ca.  $\frac{1}{4}$  g, welches in einem schmalen Reagensglase in Paraffin oder Wasser auf bestimmte Temperaturen gehalten wurde, bis das Verpuffen eintrat. Dieses fand, besonders bei Anwendung von Ammoniumkarbonat (siehe unten), niemals plötzlich statt, die Gasentwicklung aber wurde allmählich stärker, bis die ziemlich starke Schlufsreaktion eintrat. Das bei der Zersetzung entwickelte Wasser reagierte immer, selbst bei Anwendung von Weinsäure (siehe unten), stark alkalisch und roch nach Ammoniak.

Ich will nur eine einzige Reihe von Versuchen anführen, bei welchen das Ammoniumnitrit teils allein, teils nach Zusatz eines



Körnchens (von Gröfse eines Stecknadelknopfes) Weinsäure, oder drittens eines Körnchens Ammoniumkarbonat erwärmt wurde: ca.  $\frac{1}{4}$  g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  verpuffte nach Verlauf der angegebenen Anzahl Minuten:

Temperaturen	Ammoniumnitrit allein	Ammoniumnitrit + Ammoniumkarbonat	Ammoniumnitrit + Weinsäure
85—90°	1 $\frac{3}{4}$ Min.	6 Min.	$\frac{1}{2}$ Min.
75—80°	2 „	12 „	$\frac{3}{4}$ „
65—70°	4 „	27 „	1 $\frac{1}{4}$ „
55—60°	9 „	—	2 $\frac{1}{4}$ „
45—50°	—	—	2 $\frac{1}{2}$ „
35—40°	—	—	14 „

BERTHELOT giebt als die Explosionstemperatur 60—70° an. Ganz analoge Verhältnisse fand ich bei konz. Lösungen von neutraler, alkalischer oder saurer Reaktion; hierdurch waren zwei Explosionen, welche mir grofse Mengen Material zerstörten, erklärlich.

Die eine fand bei der Darstellung von der Ammoniumnitritlösung statt. Nachdem etwa alles Ammoniumkarbonat in Nitrit umgebildet war, liefs ich den Apparat des Nachts in Verbindung mit dem Kolben zur Entwicklung von Salpetrigsäureanhydrid stehen, des Morgens war aber das Ganze explodiert. Im Laufe der Nacht hatte die Ammoniumnitritlösung bei der stetigen, wenngleich nicht lebhaften Entwicklung von Salpetrigsäureanhydrid saure Reaktion angenommen, die Temperatur war über Zimmertemperatur gestiegen, und die Explosion eingetreten.

Ferner hatte ich mehrere Reste von Ammoniumnitrit, von welchen einige sauer reagierten, mit Weingeist hingestellt, um dieselben auf gewöhnliche Weise umzukrystallisieren. Das Ganze (ca. 60 g) explodierte aber im Laufe der Nacht.

Die Aufbewahrung des festen Ammoniumnitrits betreffend, führt BERTHELOT an, dafs es sich bei Wintertemperatur langsam, in Sommerwärme schneller zersetzt und am besten im Vakuum über gebranntem Kalk aufbewahrt wird. Dieses habe ich bestätigt gefunden und will es nur bestimmter präzisieren. Es hat sich gezeigt, dafs reines Ammoniumnitrit nach 10 Tagen nur ein wenig zersetzt ist beim Stehen in mit paraffiniertem Kork verschlossenem Glase bei Zimmertemperatur (18—24° C.; 99.7%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  wurden vorher, 98.9%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  hinterher gefunden), es roch aber nach Stickoxyden, war ein wenig feucht, und die Zersetzung schritt dar-

nach schneller fort. Nach einem Monat war ein Viertel desselben zerflossen und bei Behandlung des Ganzen mit absolutem Weingeist und Äther wurde nur 6—7 g Salz mit einem Gehalt von 99.2%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  wiedergewonnen.

Nach fünfwöchigem Stehen in mit paraffiniertem Kork verschlossenem Glase bei Kellertemperatur (10—12° C.) roch das Salz nach Stickoxyden und war feucht geworden (99.0%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  wurden vorher, 90.6%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  hinterher gefunden). Aus 13 g hingestelltem Salze konnte durch Behandlung mit abs. Weingeist und Äther 11.2 g wiedergewonnen werden (mit einem Gehalt von 98.3%  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ).

Neben gebranntem Kalk wird das Salz in einer Wasserstoffatmosphäre bei Anwesenheit eines Stückes festen Ammoniumkarbonats leicht bewahrt, einfacher aber ist die Aufbewahrung unter wasser- und alkoholfreiem Äther in mit paraffiniertem Kork verschlossenem Glase, und diese Methode muß auch zur Versendung des Salzes dienen können. Selbst nach monatlängem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Zersetzung nur minimal, und durch Filtrieren und einmaliges Waschen mit reinem Äther an der Wasserluftpumpe und Trocknen über konz. Schwefelsäure kann das Salz (mit Ammoniumnitritgehalt von ca. 99%) beinahe quantitativ wiedergewonnen werden.

Herr stud. mag. BILMANN hat mir bei mehreren der obigen Versuche gute Hilfe geleistet, ich sage ihm dafür meinen besten Dank.

*Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1894.



## Über die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron.

Von

EDGAR F. SMITH und JOS. G. HIBBS.

Die von DEBRAY<sup>1</sup> beobachtete Reaktion, bestehend in der Verflüchtigung von Molybdänsäure vermittelt Salzsäuregas, veranlafste uns zu einer Anzahl von Versuchen, welche in letzter Zeit nach verschiedenen Richtungen hin im hiesigen Laboratorium angestellt worden sind. Unter anderem setzten wir pyrovanadinsaures Natron der Einwirkung von Salzsäuregas zwischen Zimmertemperatur und 440° C. aus, und fanden, dafs es möglich ist, auf diese Weise die Vanadinsäure aus ihren Salzen zu eliminieren.

Bei verschiedenen Versuchen benutzten wir ein Präparat von MERCK, bezeichnet als „vanadinsaures Natron“. Es war nicht weifs von Farbe, sondern zeigte hie und da Flecken, welche gelb bis rötlichbraun waren. Gewogene Portionen dieses Salzes wurden, nach sorgfältigem Trocknen, in Schiffchen der Einwirkung reinen Salzsäuregases ausgesetzt. Sofort nahm das Salz in der Gasatmosphäre in der Kälte eine rotbraune Farbe an. Bei Anwendung gelinder Hitze erschienen Dämpfe von ähnlicher Färbung oberhalb des Schiffchens und kondensierten sich in dem kälteren, vorderen Teile der Verbrennungsröhre zu einer rötlichbraunen halbdurchsichtigen, öligen Flüssigkeit, welche von Wasser unter Braunfärbung aufgenommen wurde. In dem Schiffchen blieb Chlornatrium zurück, welches hie und da kleine schwarze Fleckchen zeigte. Beim Auflösen des Salzes wurde das schwarze unlösliche Material sorgfältig untersucht; dasselbe erwies sich als Spuren von Vanadinoxyd. Dieselben waren ohne Zweifel in dem Ausgangsmaterial enthalten und sind die Ursache der in demselben beobachteten rötlichen Farbe. Dafs sie sich nicht verflüchtigten, ist möglicherweise dem Umstande zuzuschreiben, dafs sie vorher einer starken Hitze ausgesetzt und daher weniger flüchtig waren, — wiewohl wir beobachteten, dafs sie, nach anhaltendem Erhitzen des Salzes im Salzsäurestrom, allmählich abnahmen.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 46, 1098.

Obgleich die folgenden, bei vier Versuchen erhaltenen Resultate mit den theoretischen Forderungen nicht übereinstimmen, so beweisen sie doch, daß die Fehlerquelle konstant war.

I. — 0.0795 g vanadinsaures Natron gaben 0.0546 g Chlornatrium, während, im Falle das analysierte Salz reines pyrovanadinsaures Natron gewesen wäre, es 0.0606 g Chlornatrium hätte geben müssen.

II. — 0.0786 g vanadinsaures Natron gaben 0.0535 g NaCl, statt 0.0599 g.

III. — 0.1006 g vanadinsaures Natron gaben 0.0683 g NaCl, statt 0.0767 g.

IV. — 0.1322 g vanadinsaures Natrium gaben 0.0916 g NaCl, statt 0.1007 g.

Unter Verwendung reiner Vanadinsäure stellten wir dann pyrovanadinsaures Natron her und erhielten es nach wiederholtem Umkrystallisieren in reinem Zustande. Das wasserfreie Material wurde sodann der Einwirkung von Salzsäuregas, wie zuvor, ausgesetzt, mit Resultaten, welche eine quantitative Trennung der Säure anzeigen.

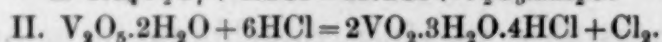
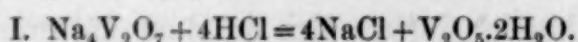
I. — 0.1240 g pyrovanadinsaures Natrium, auf 440° in Salzsäuregas erhitzt, gab 0.0935 g Salz, statt 0.0945 g.

II. — 0.2197 g pyrovanadinsaures Natron gab 0.1669 g Chlornatrium, während die Theorie 0.1672 g fordert.

Das bei diesen beiden letzten Versuchen erhaltene Chlornatrium war vollständig weiß, ohne Rückstand im Wasser löslich, und zeigte bei der Prüfung keine Spur von Vanadin.

Das flüchtige Produkt hatte das Ansehen der Verbindung  $2\text{VO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HCl}$ , welche von BERZELIUS durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Vanadinsäure erhalten wurde.

Sollte dies in der That der Fall sein, so können wir annehmen, daß bei unserer Reaktion Veränderungen eintreten, welche den in folgenden Gleichungen angegebenen ähnlich sind:



Es wird jedoch nötig sein, dieses flüchtige Produkt einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen, bevor in Bezug auf seine Zusammensetzung eine positive Angabe gemacht werden kann.

Wir haben die Absicht, vorliegende Frage weiter zu untersuchen, um festzustellen, ob es mittels dieser Reaktion möglich sein wird, Vanadinsäure von gewissen Beimischungen, von denen sie sich nur mit Schwierigkeit befreien läßt, zu trennen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Umwandlung vor sich geht, sind wir zu der Hoffnung berechtigt, daß sich das Vanadinatomgewicht auf dieselbe Weise wird bestimmen lassen, wie dieses für Molybdän<sup>1</sup> der Fall war.

<sup>1</sup> Nach Mitteilungen in *Dieser Zeitschr.* 5, 280.

*Universität von Pennsylvanien, Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1894.



## Über die Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium.

Von

ROBERT H. BRADBURY.

Nach der Stellung des Molybdäns im periodischen System der Elemente soll es manche Analogieen mit Schwefel und ganz besonders mit Chrom darbieten. So kommt der beständigsten Säure beider die Formel  $H_2RO_4$ , bzw.  $RO_3$  zu; ferner ist es seit einiger Zeit bekannt, daß Schwefel sowohl wie Chrom ein höheres, unbeständiges Oxyd von der Formel  $R_2O_7$  bilden kann, und auch ein hydriertes  $Mo_2O_7$  ist vor kurzem dargestellt und untersucht worden.

Zweifach-chromsaures Kali,  $K_2Cr_2O_7$ , kann auch deutlicher  $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$  geschrieben werden, und wäre dann als 1 Mol. neutralen Chromates, verbunden mit 1 Mol. wasserfreier Chromsäure, aufzufassen. Die Existenz von noch höheren wasserfreien chromsauren Salzen, wie z. B. von dreifach-chromsaurem Kali,  $K_2Cr_3O_{10}$ , oder  $K_2CrO_4 \cdot 2CrO_3$ , ist ebenfalls nachgewiesen. Die auffallende Ähnlichkeit zwischen Molybdän und Chrom führte zu der Annahme, daß es vielleicht möglich sein würde, das Chrom in zweifach-chromsaurem Kali durch Molybdän zu ersetzen — d. h. eine Verbindung von der Zusammensetzung  $K_2CrO_4 \cdot MoO_3$  herzustellen. Da das zweifach-chromsaure Kali durch direkte Addition von wasserfreier Chromsäure zu dem neutralen chromsauren Kali entsteht, so nahmen wir an, daß das hypothetische Chromatmolybdat durch einfache Zugabe von wasserfreier Molybdänsäure zu chromsaurem Kali entstehen würde:  $K_2CrO_4 + MoO_3 = K_2CrO_4 \cdot MoO_3$ .

Auf den Vorschlag des Herrn Dr. EDGAR F. SMITH habe ich diese Frage näher untersucht, und obgleich das Resultat nicht unseren Erwartungen entsprach, so ist es doch insofern von Interesse, als es der langen Reihe von Thatsachen eine weitere hinzufügt, welche zeigt, daß die von einer Substanz in einer Reaktion gespielte Rolle nicht nur von den speziellen Eigenschaften der Substanz, sondern auch in gleichem Grade von der Menge der angewandten Substanz abhängt.

Die Reaktion, welche beim Zusammenbringen von wasserfreier Molybdänsäure mit chromsauren Salzen eintritt, wurde A. mit chromsaurem Kali und B. mit doppelchromsaurem Kali untersucht.

A. Um die Reaktion von wasserfreier Molybdänsäure auf neutrales chromsaures Kali zu untersuchen, wurde das Salz in Wasser gelöst und eine äquivalente Menge Molybdänsäure in kleinen Portionen hinzugefügt. Sowohl in der kalten wie in der warmen Lösung löst sich die Molybdänsäure schnell auf, während zu gleicher Zeit die Lösung eine tief gelbrote Farbe annimmt; in der Wärme erfolgt die Auflösung schneller. Die Flüssigkeit wurde dann langsam eingedampft, wobei sich zunächst aus der Lösung eine weisse Masse abschied. Dieselbe wurde abfiltriert, getrocknet und untersucht. Sie enthielt kein Chrom und bestand hauptsächlich aus Molybdänsäure, welche vielleicht etwas molybdänsaures Kali enthielt. Das Filtrat, welches seine rötlichgelbe Färbung beibehielt, wurde eingedampft, wobei eine weitere Ausscheidung der weissen Substanz fortwährend beobachtet wurde. Die letztere wurde von Zeit zu Zeit abfiltriert und das Abdampfen fortgesetzt. Zuletzt erhielten wir ein Filtrat von geringem Volumen, welches anscheinend keine weitere Molybdänsäure enthielt. In diesem Filtrat war die erwähnte rötlichgelbe Färbung viel tiefer, je nach dem Grade der Konzentration, und zeigte, dafs nichts von der färbenden Substanz durch Filtration entfernt war.

Diese Flüssigkeit wurde zur Krystallisation verdunstet und stehen gelassen. Eine Masse von roten Nadeln, welche sich abschied, wurde getrocknet, umkrystallisiert und untersucht. Unter dem Mikroskop unterschied sich das Material nicht von doppeltchromsaurem Kali, — weder durch Krystallform, noch im Verhalten gegen polarisiertes Licht. Die Analyse ergab die Gegenwart einer Spur von Molybdän und setzte die Natur der Substanz aufser Zweifel.

Die Reaktion zwischen wasserfreier Molybdänsäure und chromsaurem Kali vollzieht sich daher nach der folgenden Gleichung:  

$$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{MoO}_4.$$

Eine direkte Addition findet nicht statt und eine chrommolybdänsaure Verbindung bildet sich nicht. Aus der Thatsache, dafs viel unveränderte wasserfreie Molybdänsäure während des Eindampfens ausgeschieden wurde, und dafs die Flüssigkeit einen grossen Betrag unveränderten chromsauren Kalis enthielt, folgt, dafs die Reaktion in keiner Weise quantitativ ist.

In der That ist diese Menge des gebildeten doppeltchromsauren Kalis aufserordentlich klein im Verhältniss zu den angewandten Mengen von chromsaurem Kali und wasserfreier Molybdänsäure.



Man sollte in der That — nach der Stellung des Molybdäns in dem periodischen System zu urteilen, nach seinem höheren Atomgewicht und nach allen Eigenschaften seiner Säure, — erwarten, daß die Avidität der Molybdänsäure bedeutend geringer sei als die der Chromsäure, und daß deshalb die Reaktion:  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{MoO}_4$  nicht weit fortschreiten würde, bevor der Zustand des Gleichgewichts erreicht wäre, in welchem die rückgängige Reaktion:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{MoO}_4 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{MoO}_3$  dieselbe Schnelligkeit erreicht wie die Hauptreaktion, und in welcher daher die Transformation aufhört.

Es wäre vielleicht möglich, die Menge des gebildeten doppeltchromsauren Kalis durch die Erhöhung des Molybdänsäurebetrages zu steigern, bis ein großer Überschuss davon vorhanden wäre; wir haben jedoch in dieser Richtung keine Versuche unternommen.

B. Trägt man wasserfreie Molybdänsäure in eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali ein, und zwar in der Kälte, so scheint kein Wechsel einzutreten, jedoch haben wir, einen oberflächlichen Versuch ausgenommen, keine Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Die Reaktion, welche zwischen doppeltchromsaurem Kali und Molybdänsäure beobachtet wurde, findet nur bei höherer Temperatur statt. Äquivalente Mengen von doppeltchromsaurem Kali und wasserfreier Molybdänsäure wurden mit einander gemischt und in einem Porzellantiegel gelinde erwärmt. Das Gemisch schmilzt leicht zu einer schwärzlichbraunen Flüssigkeit zusammen, und zu gleicher Zeit macht sich eine Gasentwicklung, veranlaßt durch das Entweichen von Sauerstoff, bemerklich, welche mit steigender Temperatur energischer wird. Als die geschmolzene Masse gleichförmig geworden war, wurde die Wärmezufuhr abgeschnitten. Beim Abkühlen erstarrte die flüssige Masse zu einer braunen Substanz, welche zerkleinert und mit heißem Wasser behandelt wurde.

Etwas unverändert gebliebenes doppeltchromsaures Kali wurde auf diese Weise entfernt und der unlösliche Rückstand gründlich gewaschen und getrocknet. Er bildet ein weiches, loses Pulver von brauner Farbe und wurde der Analyse unterworfen.

Salzsäure löst den größten Teil davon zu einer grünen Lösung, welche Chlor abgibt. Eine kleine Quantität schwarzen Rückstandes bleibt zurück, welche weder durch Salpetersäure, oder Salpetersäure und chlorsaures Kali, noch durch Schmelzen mit Soda und Schwefel

angegriffen wird. Der Rückstand wurde daher einfach auf einem gewogenen Filter getrocknet und sein Gewicht von dem der angewandten Substanz abgezogen. Der Weg der Analyse soll kurz beschrieben werden.

Das Material wurde in ein Becherglas eingewogen, genügend starke Salzsäure zugesetzt, um es zu bedecken, und das Glas auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Zersetzung wurde der stets geringe Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht und sein Gewicht von dem der angewandten Substanz abgezogen. Das grüne Filtrat wurde stark mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff lange Zeit eingeleitet. Dreifach-Schwefelmolybdän ( $\text{MoS}_3$ ) schlug sich nieder. Es wurde auf ein gewogenes Filter gebracht und sein Gewicht bestimmt. Ein aliquoter Teil des Niederschlages wurde im Roseschen Tiegel in lebhaftem, trockenem Wasserstoffstrom geglüht, um ihn in zweifaches Schwefelmolybdän,  $\text{MoS}_2$ , überzuführen.

Die angewandte Temperatur muß nicht zu hoch sein, weil sich sonst ein Teil des Materials verflüchtigt, unter Bildung eines schwarzen Sublimats, so daß Verlust entsteht.

Das Zweifach-Schwefelmolybdän wurde dann im Wasserstoffstrom abgekühlt und gewogen, und die dem ganzen Niederschlag und daher der angewandten Substanz entsprechende Molybdänmenge berechnet.

Aus dem Filtrat wurde das Chrom als Hydrat durch Ammoniak gefällt und auf die gewöhnliche Weise als Sesquioxyd berechnet.

Das Kali in dem Filtrate vom Chrom wurde, wie gewöhnlich, als Chlorkalium gewogen.

Es folgen die Resultate:

	A	B	C	Durchschnitt:
Mo	43.68 %	43.56 %	43.17 %	43.45 %
Cr	14.71 „	14.65 „	15.00 „	14.78 „
K	11.08 „	—	11.86 „	11.47 „

Sauerstoff als Differenz angenommen: 30.29 „

Die Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$  verlangt folgende Zusammensetzung:

Mo	42.42 %
Cr	15.44 „
K	11.51 „
O	30.63 „

Die Verbindung ist daher ein basisches molybdänsaures Chromoxydkali.

*Universität von Pennsylvanien, Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1894.



# Über die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze.

Von

EDGAR F. SMITH und OWEN L. SHINN.

Es ist bereits gezeigt worden<sup>1</sup>, daß metallisches Molybdän metallisches Silber aus ammoniakalischen Silberlösungen niederschlägt, aber die Thatsache, daß Molybdändioxyd sich ähnlich verhält, scheint bisher keine Erwähnung gefunden zu haben. Daß dies jedoch der Fall ist, wurde von uns beobachtet, als wir das Dioxyd, welches durch Reduktion der Molybdänsäure im Wasserstoffstrom dargestellt war, in eine wässrige Lösung salpetersauren Silbers eintrugen. Es geschah dies, um festzustellen, ob etwa metallisches Molybdän in dem Dioxyd vorhanden sei. Sämtliches Material löste sich jedoch bei Anwendung von gelinder Wärme auf. Die Auflösung ging besonders schnell von statten bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak. Das Silber schied sich in krystallinischen Blättchen ab. Daraufhin wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Reaktion eine wirklich quantitative ist.

Es folgen die Resultate:

I. — 0.1057 g braunes Dioxyd, welches durch Reduktion gewöhnlicher Molybdänsäure im Wasserstoffstrome dargestellt war, schlug aus einer schwach ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber 0.1755 g metallisches Silber nieder.

II. — 0.1772 g Dioxyd fällten 0.2915 g metallisches Silber. Letzteres wurde mit verdünntem Ammoniak und mit Wasser gewaschen.

Da wir annahmen, daß das Dioxyd, wie es für die vorhergehenden Fällungen dargestellt wurde, möglicherweise nicht reines Dioxyd, sondern eine Mischung von Oxyden sein könne, so bedienten wir uns einer Methode, wie sie zuerst von MAURO und PANEBIANCO<sup>2</sup> angegeben wurde. MUTHMANN<sup>3</sup> benutzte diese Methode mit Erfolg. Sie besteht kurz im Zusammenschmelzen von 8 g entwässerten molybdänsauren Ammoniaks, 7 g  $\text{MoO}_3$ , 14 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 7 g Borsäure in einem geräumigen und wohlverschlossenen Platintiegel. Die Mischung soll mehrere Stunden lang in flüssigem Zustande gehalten werden. Beim Abkühlen erhält man eine brüchige Masse,

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 1, 360.

<sup>2</sup> Gaz. chim. ital. 11, 501.

<sup>3</sup> Lieb. Ann. 238, 116.

welche Krystalle von Dioxyd enthält. Dieselbe läßt sich leicht vom Tiegel lösen.

Das braune Oxyd wurde durch Waschen mit Ammoniakwasser und nachfolgendes Waschen mit reinem Wasser gereinigt. Zwei Reduktionen, welche mit diesem Oxyd angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

III. — 0.3698 g Oxyd fällten 0.6250 g Silber.

IV. — 0.5287 g Oxyd schlugen 0.8799 g Silber nieder.

In beiden Fällen wurde den Silberlösungen genügend Ammoniak zugesetzt, um das Silberoxyd niederzuschlagen und wieder zu lösen. Das niedergeschlagene Silber wurde ebenfalls mit Ammoniakwasser ausgewaschen und zuletzt mit reinem Wasser.

Wenn man das Verhältnis zwischen dem Dioxyd und dem Silber aus den im Vorhergehenden angegebenen Zahlen berechnet, so ergibt sich nahezu  $1\text{MoO}_2:2\text{Ag}$ , und dann würde die berechnete oder theoretische Menge Silber für das in den verschiedenen Versuchen verwandte Dioxyd betragen, wie folgt:

Berechnet Ag:	Gefunden Ag:
I. — 0.1783 g	0.1752 g
II. — 0.2990 g	0.2915 g
III. — 0.6240 g	0.6250 g
IV. — 0.8765 g	0.8799 g

Die Resultate in III und IV stimmen besser mit dem theoretisch verlangten als die in I und II, — ohne Zweifel aus dem Grunde, weil das zu diesen Versuchen verwandte Oxyd wirkliches Molybdändioxyd war. Ihr Abweichen von theoretischen Zahlen läßt sich in III durch die geringe Löslichkeit des gefällten Metalles in Ammoniak erklären, und in IV durch die Gegenwart kleiner Spuren von Molybdänsäure im Silber deuten.

Weitere Versuche wurden angestellt, um übereinstimmendere Resultate zu erlangen, jedoch ohne Erfolg, wiewohl das erhaltene Silber in jedem Falle dem vorher festgestellten Verhältnis nahe kam.

Obgleich diese Reaktion für quantitative Zwecke anscheinend unbrauchbar ist, hat sie dennoch Interesse, weil sie beweist, daß die Fähigkeit, metallisches Silber niederzuschlagen, nicht auf metallisches Molybdän beschränkt ist, sondern daß sich dieselbe selbst auf das Dioxyd ausdehnt und vielleicht auch auf andere gemischte Oxyde, in welchen Dioxyd enthalten ist.

In Verbindung mit dem oben angegebenen Verhalten von Molybdändioxyd ist es von Interesse, die weitere Analogie zu kon-



statieren, die zwischen demselben und den Dioxyden anderer Metalle der VI. Gruppe besteht. So reduziert Wolframdioxyd nicht nur Kupfersalze und Quecksilberoxydsalze, sondern schlägt auch metallisches Silber aus ammoniakalischen Silberlösungen nieder, und Uraniumdioxyd, welches durch Reduktion des oxalsauren Salzes im Wasserstoffstrom dargestellt ist, löst sich in salpetersaurem Silber unter Ausscheidung von metallischem Silber auf. Molybdändioxyd übt dagegen auf Kupfersalze und Quecksilberoxydsalze keine reduzierende Wirkung aus.

Unter den Nichtmetallen der VI. Gruppe beobachteten wir in dem Verhalten von schwefligsauren Salzen gegen salpetersaures Silber und in dem Zerfallen von schwefligsaurem Silber in metallisches Silber bei Anwendung gelinder Wärme eine Eigenschaft, welche der des Molybdändioxyds analog ist, und welche wir daher als weiteren Beitrag zu den vielen und bereits genau festgestellten Analogieen betrachten können, die in dem Verhalten der Verbindungen der Elemente der VI. Gruppe des periodischen Systems bestehen.

*Universität von Pennsylvanien, Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1894.

## Über das atmosphärische Ozon.

Von EM. SCHÖNE.

**Berichtigung.** In Dieser Zeitschrift 6, 333 befindet sich ein Referat über obigen Gegenstand, in welchem es heisst, dafs das Minimum des atmosphärischen Ozongehaltes auf den Juni falle. Es soll heissen: „Juli“.

Ferner hat sich in den Schlufssatz des Referates, wie aus dem vorliegenden Manuskripte ersichtlich ist, leider ein störender Druckfehler eingeschlichen, indem in dem Satze: „Während des Gewitters und starker Regengüsse zeigt das Spektroskop **nie** die Anwesenheit von Ozon“ anstatt „nie“ irrtümlicherweise das Wort „nur“ gedruckt wurde. Da durch diesen Druckfehler der Sinn des Manuskriptes geändert ist, so sei hierdurch auf den richtigen Wortlaut des vorstehend gesperrt gedruckten Satzes hingewiesen.

*Moskau, Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1894.

## Über den Prioritätsanspruch von Prof. SPRING.

Von

M. CAREY LEA.

Zu meiner Überraschung finde ich in dem soeben erschienenen Hefte<sup>1</sup> einen Prioritätsanspruch von Herrn Professor SPRING, zu welchem ich bekennen möchte, daß das Ziel und der Gegenstand meiner Untersuchungen über die Umwandlung von mechanischer in chemische Energie, ebenso wie die zu meinen Versuchen benutzten Methoden vollständig verschieden von denjenigen der SPRINGschen Arbeiten sind; ich verstehe deshalb nicht, worauf sich die Ansprüche SPRINGS gründen. Für dieselben wurden in der That keine Beweise beigebracht, denn sie sind allgemein und unbestimmt gehalten und keiner stützt sich direkt auf eine Stelle der von Prof. SPRING veröffentlichten Arbeiten, was ich bedauere.

Während derartige Citate fehlen, hat W. SPRING einen kurzen Auszug aus einer seiner Mitteilungen wiedergegeben, den ich wegen seiner Eigentümlichkeit nochmals ganz citieren möchte:

*„Les derniers faits que je viens de rappeler établissent certainement la possibilité de déterminer les corps à entrer en réaction chimique par le seul secours d'une énergie mécanique.“*

Daß chemische Reaktionen durch mechanische Kraft eingeleitet werden können, wissen wir nicht erst seit Veröffentlichung der SPRINGschen Arbeiten aus dem Jahre 1883; es ist dieses eine That-  
sache, welche den Chemikern seit einem halben Jahrhundert bekannt ist; Lehrbücher weisen auf dieselbe hin und diese Erscheinung wird erläutert durch die Entflammung eines Zündhölzchens, eines Zündhütchens, und auf anderen Wegen.

Meine Differenz mit Herrn Prof. SPRING beruht darauf, daß jener Autor nicht zwischen endothermischer und exothermischer Reaktion unterscheidet. Zur Durchführung endothermischer Reaktionen muß die zugeführte Energie nicht lediglich beim Beginn der Reaktion, sondern während der ganzen Reaktionsdauer wirken, und für den Fall, daß eine derartige Reaktion durch mechanische Kraft bewerkstelligt wird, muß eine beständige Umwandlung mechanischer in chemische Energie stattfinden. Derartige Versuche sind bisher

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 176.



nicht nur nicht durchgeführt, sondern — wie ich in meiner zweiten Abhandlung<sup>1</sup> durch Citate aus besten Lehrbüchern belegte — sogar für unausführbar gehalten worden.

Dafs anderseits mechanische Energie exothermische Reaktionen veranlassen kann, ist, wie oben erwähnt, seit fünfzig Jahren wohl bekannt. Unsere Kenntnisse im besonderen über diese Reaktionen sind durch die Arbeiten von Prof. SPRING erweitert worden.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 2—10.

Philadelphia, 4. Mai 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1894.

## **Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. CAREY LEA.**

Von

W. SPRING.

Anknüpfend an vorausgehende Zeilen des Herrn CAREY LEA möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dafs meine „Ansprüche“ nicht speziell auf die eine oder die andere Thatsache des in Frage kommenden Themas sich gründen, wohl aber auf das Thema selbst.

Da die Verhältnisse es mir nicht erlauben, ohne Unterbrechung zu arbeiten, habe ich mir meinen Gegenstand durch Veröffentlichung mehrerer partieller und vorläufiger Abhandlungen, seit dem Jahre 1878, in üblicher Weise zu sichern gesucht. Wird mein Plan von einem anderen Forscher, wie von Herrn CAREY LEA, ausgeführt, so hat sich die Wissenschaft unbedingt darüber zu freuen, aber ob ich hierdurch alle meine Ansprüche auf die zu erreichenden Resultate einbüßen muß, überlasse ich meinen hochgeehrten Fachgenossen zur Beurteilung.

Lüttich, den 30. Juni 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1894.

# Über den Lösungszustand des Jod und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen.

Von

GERHARD KRÜSS und EDMUND THIELE.

Mit 2 Figuren im Text.

Will man den Zustand eines Körpers im Gaszustande dem Zustande derselben Substanz in Auflösungen möglichst entsprechend gestalten, so kann man zugleich mit dem zu vergasenden Körper eine zweite Substanz verdampfen und dadurch auch hier zwischen die Moleküle der zu untersuchenden Verbindung Moleküle einer anderen Substanz, entsprechend den Teilchen des Lösungsmittels, zwischenlagern. Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären wurden von E. THIELE<sup>1</sup> vor kurzem ausgeführt; es ergab sich, daß die Molekulargröße des Joddampfes,  $J_2$ , auch nicht durch Dämpfe derjenigen Substanzen, welche das Jod mit verschiedener Farbe lösen und in Lösung das Jodmolekül anscheinend verschieden beeinflussen, irgend wie wesentlich geändert wird. Es war dieses nicht sicher vorauszusehen, denn durch Untersuchungen von HORSTMANN, V. MEYER, CRAFTS, TROST u. A. wissen wir, daß die Größe der in Dampfform befindlichen Moleküle einer Substanz verschieden sein kann — von Temperatur, Druck und anderen Umständen abgesehen —, wenn die Atmosphäre, in welcher die Verdampfung stattgefunden hat, verschieden ist. So fand HORSTMANN die Dampfdichte der Essigsäure wechselnd, je nachdem die Essigsäure bei Gegenwart von Luft, Wasserdampf oder allein verdampft wurde.

Bei Lösung desselben Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln könnte man ähnliche Verhältnisse vermuten. Daß in derartigen Lösungen ein und derselbe Körper oft ein gänzlich verschiedenes physikalisches wie chemisches Verhalten zeigt, ist eine längst beobachtete Thatsache, und es ist wohl besonders der Unterschied der Farbe, welcher zunächst in die Augen fällt.

Bekannt sind die Farbenunterschiede der Lösungen von Jod, Brom, Kobaltchlorür und Kupferchlorid in verschiedenen Mitteln; auch die orga-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 1, 277—284.



nischen Farbstoffe lösen sich mit teilweise beträchtlichen Farbenunterschieden in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Purpurin und Naphtalinrot in Alkohol und Wasser.<sup>1</sup> Hierher gehören auch die Farbenänderungen mancher Salzlösungen bei Änderung der Temperatur oder Konzentration. Nimmt man das Spektroskop zu Hilfe, so zeigt sich, daß alle diese Unterschiede oft sehr weit gehende sind, ja, daß überhaupt fast alle lichtabsorbierenden Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Absorptionsspektren zeigen.

Daß auch die chemischen Eigenschaften derselben Substanz durch das Lösungsmittel verschieden beeinflusst sind, ohne daß eine direkte chemische Einwirkung der Substanz auf das Lösungsmittel zunächst nachweisbar ist, wird in der organischen Chemie nicht selten beobachtet. So ist bei Substitutionen oft der Ort des Substituenten von dem Lösungsmittel abhängig. Die Entstehung der tautomeren Formen aus der Reihe der Succinylobernsteinsäureäther kann durch das Lösungsmittel bedingt sein.<sup>2</sup> Oft ist das Zustandekommen chemischer Vorgänge von der Anwesenheit eines bestimmten Lösungsmittels abhängig, ohne daß hier ein direkter chemischer Eingriff sonst nachzuweisen ist. So fanden GAUTHIER und CHARPY,<sup>3</sup> daß die verschiedenfarbigen Jodlösungen auch verschieden auf Bleiamalgam einwirken.

Wie nun diese Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften einer gelösten Substanz vom Lösungsmittel zustande kommt, darüber ist in verschiedener Weise Aufklärung zu finden versucht worden.

Den Vorgang der Lösung können wir uns in der Weise vorstellen, daß bei demselben gewisse, zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und der zu lösenden Substanz wirkende Kräfte zum gegenseitigen Austausch gelangen. Diese Kräfte stehen nun jedenfalls in naher Beziehung zu dem Bewegungszustande, in welchem sich die einzelnen Moleküle der betreffenden Substanzen befinden, denn durch Temperaturänderung werden sie oft stark beeinflusst.

Der Grad, in welchem diese innere Bewegung der Moleküle des Lösungsmittels in dem späteren Lösungszustand der gelösten Substanz zur Äußerung gelangt, kann nun ein sehr verschiedener sein.

Der extremste Fall würde der sein, daß die Konstitution der

<sup>1</sup> VOGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 622, 914.

<sup>2</sup> HÄNTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1306.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 111, 645.

Moleküle aufgelöster Substanz vollkommen geändert wird, welchen Fall wir selbstverständlich von der weiteren Betrachtung ausschließen wollen. Es kann also erstens eine Wechselwirkung zwischen den Molekularkräften der beiden Substanzen in der Art bestehen, daß eine Molekularverbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz gebildet wird, wobei dann gewissermaßen eine chemische Affinität „zweiten Grades“ in Wirkung tritt. So wird z. B. Kobaltchlorid in Wasser als Hydrat, in Alkohol als wasserfreies Salz gelöst sein. Auch die Farbenunterschiede der Lösungen vieler Salze, wie der Kupfer- und Kobalthalogenide, bei verschiedener Temperatur oder Konzentration werden auf das Vorhandensein von Hydraten verschiedener Zusammensetzung zurückgeführt.

Zweitens gelangt diese „chemische Affinität zweiten Grades“ vielleicht in der Weise zum Ausdruck, daß durch die Wechselwirkung zwischen den Kräften der Moleküle des Lösungsmittels und denen der gelösten Substanz die Moleküle der in Lösung befindlichen Substanz sich zu Molekularkomplexen bestimmter GröÙe vereinigen. Die GröÙe der „physikalischen Moleküle“ ist dann in verschiedenen Lösungsmitteln vielleicht verschieden. Wenigstens wurde in manchen Fällen, in denen die verschiedenen Lösungen eines Körpers verschiedene Eigenschaften zeigten, das Vorhandensein von Molekülen verschiedener GröÙe angenommen. Gegen eine derartige Annahme konnten früher durch experimentelle Untersuchung keine Einwände erhoben werden, da bis vor wenigen Jahren unsere jetzigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung von in Lösung befindlichen Körpern noch nicht bekannt waren. Man hat nun inzwischen versucht, mittelst dieser Methoden die Frage nach der Ursache des verschiedenen Verhaltens eines in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Körpers zu entscheiden und es zeigte sich, daß ein Wechsel in der GröÙe der Moleküle in solchen Lösungen nur selten nachweisbar war. Für das verschiedene Verhalten der Lösungen konnte dieser Grund also nur in wenigen Fällen zur Erklärung herangezogen werden.

Wir kommen zu einem dritten Fall, nach welchem wir annehmen können, daß die MolekulargröÙe des gelösten Körpers durch die Lösungsmittel nicht verschieden beeinflusst wird, sondern daß sich die Einwirkung der inneren Bewegung der Moleküle des Lösungsmittels hier lediglich in einer einfachen Übertragung dieser Schwingungszustände zeigt. Die Auflösungen eines gefärbten Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln werden dann verschiedene Farben ergeben und es werden zwischen den Farben der Auflösungen und



den optischen Eigenschaften der Lösungsmittel bestimmte Beziehungen bestehen. KUNDT untersuchte in dieser Hinsicht die Absorptionsspektren der verschiedenartigen Lösungen vieler Substanzen und stellte das Gesetz<sup>1</sup> auf, daß „in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln im allgemeinen ein Absorptionsstreifen einer darin gelösten Substanz um so mehr nach dem roten Ende des Spektrums verschoben wird, je größer das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist.“ Andere Arbeiten fanden für dieses Gesetz nur bedingte Gültigkeit. So beobachteten VOGEL<sup>2</sup> und LEPEL<sup>3</sup> bei den von ihnen untersuchten Substanzen teils keine, teils sogar entgegengesetzte Verschiebung der Banden. STENGER<sup>4</sup> glaubt allerdings diese Abweichungen als durch eine Verschiedenheit der Molekularaggregation bedingt erklären zu dürfen und will die KUNDTsche Regel für alle farblosen Lösungsmittel gelten lassen. Wie dem auch sei, es ist wohl die Annahme gerechtfertigt, daß mit dem Brechungsvermögen der verschiedenen Lösungsmittel auch die Lage der Absorptionsbanden in bestimmter Art und Weise geändert wird. Wenigstens für eine Anzahl von Substanzen ist in dem KUNDTschen Gesetz ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Farben ihrer Lösungen von der optischen Beschaffenheit der Lösungsmittel gegeben.

Wenn es sich nun also darum handelt, eine Ursache für die Farbenunterschiede, d. h. Verschiebung der Absorptionsbande bei Lösung einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln zu suchen, so kann dieselbe nach dem vorhergehenden in einer der drei folgenden Thatsachen ihre Erklärung finden:

Es kann eine Verschiedenheit der Absorptionsbande beruhen:

1. Auf Bildung von Molekularverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz.
2. Auf Bildung verschieden großer Molekularkomplexe.
3. Auf Beeinflussung der Lichtabsorption der Lösung durch physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels, die zugleich ihren Ausdruck finden in der Stärke des Dispersions- und Brechungsvermögens des Lösungsmittels.

Es ist nun durch die folgende Arbeit versucht worden, Aufschluß darüber zu gewinnen, durch welche der vorstehend angeführten Ursachen die Unterschiede der Lösungen eines Körpers be-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.*, Jubelband 1874, 616.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 914, 622, 1363.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1146.

<sup>4</sup> *Wied. Ann.* 33, 573.

dingt werden, bei dem die Abhängigkeit der Farbe der Lösung vom Lösungsmittel wohl am bekanntesten ist: es wurden in dieser Hinsicht die Jodlösungen untersucht. Alle die rein physikalischen Vorgänge der Auflösung scheinen nach H. ARCTOWSKIS interessanten Untersuchungen „über die Löslichkeit des Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösungen“<sup>1</sup> begleitet zu sein von einem Vorgang chemischen Charakters. Zugleich schließt dieses nicht aus, daß die verschiedene Farbe der Jodlösungen in der Hauptsache durch Vorgänge wesentlich chemischen Charakters, die bei der Auflösung stattfinden, bedingt ist.

Schon von mehreren Seiten ist die Frage nach der Ursache der verschiedenen Farbe der Jodlösungen in Angriff genommen worden, und zwar mit wechselnden Ergebnissen. Es ist ja gerade das Jod für die Beobachtung dieser Erscheinungen ein sehr geeigneter Körper, da es sich einerseits durch eine vielseitig intensiv färbende Löslichkeit auszeichnet, andererseits auch die Untersuchung der Lichtabsorption des charakteristisch gefärbten Dampfes gestattet.

Das Jod löst sich, in einer grossen Reihe von Lösungsmitteln mit verschiedenen Farben, und zwar sind unter diesen alle Nuancen zwischen violett und braun vertreten. Als charakteristische Hauptfarben mögen hier angeführt werden: die violette Lösung in Ligroin, die weinrote in Benzol, die rotbraune in Paraldehyd und die braungelbe in Alkohol.

Ein interessantes, chemisch verschiedenes Verhalten der Jodlösungen haben, wie schon erwähnt, GAUTHIER und CHARPY beschrieben.<sup>2</sup> Beim Schütteln von Amalgamen mit Jodlösungen — es wurde Bleiamalgam benutzt wegen der leicht wahrnehmbaren gelben Farbe des entstehenden Bleijodids — verbindet sich das Jod zuerst mit dem Metall, welches dem Quecksilber beigemischt ist. Zugleich bildet sich dann in je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels wechselnden Mengen grünes Quecksilberjodür, und zwar derart, daß in den violetten Lösungen fast nur Metalljodid, in den braunen dagegen überwiegend Quecksilberjodür entsteht. Man erhält so bei Anwendung einer Reihe verschiedenfärbender Lösungsmittel Niederschläge, deren Farben den Farben der Lösungen entsprechend, zwischen derjenigen des grünen Quecksilberjodürs, und der des gebildeten Metalljodids liegen. So giebt Bleiamalgam Niederschläge, die alle Nuancen zwischen gelb und grün zeigen.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 392—410.

<sup>2</sup> l. c.



Es sind also bei den Jodlösungen die Unterschiede in ihrem Verhalten in zweifacher Beziehung so auffallend, daß der Wunsch, die Ursache dieser Erscheinung kennen zu lernen, wohl berechtigt erscheint.

### Molekulargröße des Jod in seinen Lösungen.

Die einfachste Erklärung für die im vorhergehenden erwähnten Unterschiede der Jodlösungen schien durch die Annahme entweder verschiedener Verbindungen mit den Lösungsmitteln, oder von Molekularkomplexen verschiedener Größe gegeben zu sein. Da sich die erste Annahme nur nach Bestimmung der Molekulargröße des Jod in den verschiedenen Lösungsmitteln beurteilen läßt, so ergibt sich zunächst die Aufgabe, die zweite Annahme näher zu untersuchen.

Hiernach hätten wir also in den Jodlösungen verschiedener Farbe eine verschiedene Molekulargröße des Jod anzunehmen. Und zwar entsprächen dann die Moleküle der violetten Lösungen wahrscheinlich denen des violetten Joddampfes, in welchem wir nach den Dampfdichtebestimmungen die Moleküle  $J_2$  anzunehmen haben; auch in den violetten Lösungen wäre also das Molekül von der einfachsten Form  $J_2$  vorhanden. Die Mittelfarben würden kompliziertere Molekularkomplexe enthalten, endlich in den braunen Lösungen würde eine noch größere Zahl von Atomen sich zu einem Komplex vereinigen.

Als zuerst die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durch Messung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung der Lösungen zur Prüfung dieser Annahme angewandt wurden, schien dieselbe Bestätigung zu finden.

PATERNO und NASINI<sup>1</sup> untersuchten die Anwendbarkeit der RAOULTschen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Elementen in Lösung und fanden für die weinrote Lösung des Jod in Benzol Zahlen, welche der Formel  $J_2$  entsprachen, wenn sie mit verdünnten Lösungen arbeiteten; für die konzentrierte Lösung ergab sich ein Molekül von komplizierterer Form. Jod in Eisessig zeigte eine Zahl, die zu einer zwischen  $J_2$  und  $J_3$  stehenden Formel führte. Sie erklären diese Resultate durch eine Spaltbarkeit der in Lösung befindlichen Jodmoleküle, welche analog ist mit der von V. MEYER

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2153.

für den Joddampf gefundenen Dissoziation. Zu ähnlichen Resultaten gelangte LOEB<sup>1</sup> durch Messung der Dampfspannung der Lösungen. Seine Untersuchungen ergaben für die Schwefelkohlenstofflösung einen zwischen  $J_2$  und  $J_3$  stehenden, für die braune Ätherlösung einen der Formel  $J_4$  entsprechenden Wert. GAUTHIER und CHARPY<sup>2</sup> vervollständigten diese Zahlen durch Untersuchung von Lösungen der Zwischenfarben und kommen zu dem Schluss, daß die Zunahme der Molekulargröße dem Übergange der Farben vom violett zum braun entspricht, und zwar so, daß in den braunen Lösungen Moleküle der Form  $J_4$  existieren, welche mit dem Übergange in die violette Farbe mehr und mehr zu Molekülen  $J_2$  zerfallen. Ebenso soll der Übergang von der braunen zur violetten Farbe beim Erwärmen und umgekehrt beim Abkühlen der Lösungen, welche Beobachtung in der letztgenannten Arbeit zuerst erwähnt ist, dem Zerfall, resp. der Aggregation der Moleküle entsprechen.

Die ziemlich stark auseinander gehenden Zahlen der verschiedenen Beobachter erscheinen bedenklich, können aber wohl verständlich sein, wenn man in Betracht zieht, daß die Bestimmung der Dampfspannung, mit deren Hülfe LOEB seine Untersuchungen ausführte, nur mit Schwierigkeit genau auszuführen ist, und die Methoden der Gefrierpunktsbestimmung noch wenig ausgebildet waren. Dazu kommt die geringe Löslichkeit des Jod in dem als Lösungsmittel benutzten Eisessig, und das bei vielen anderen Substanzen ebenso beobachtete unregelmäßige Verhalten des Benzols. Spätere Beobachtungen ergaben nun auch andere Resultate. BECKMANN<sup>3</sup> untersuchte nach seiner Siedemethode Lösungen von Jod in Äther und Schwefelkohlenstoff und erhielt in beiden Fällen gut für  $J_2$  passende Zahlen. Gleiches Resultat erhielt HERTZ<sup>4</sup> für Jod in Naphtalin. Endlich bestätigte NERNST<sup>5</sup> diese Resultate für die Ätherlösung durch Bestimmung des Gefrierpunktes nach dem von ihm aufgestellten Prinzip. Diese letzten, nach zuverlässigen und bequemen Methoden ausgeführten Bestimmungen sprechen wohl dafür, daß in den verschiedenfarbigen Jodlösungen die Molekulargröße des Jod nicht verschieden ist.

Bei der Wichtigkeit dieser Bestimmungen für die vorliegende

<sup>1</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 2, 606.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 110, 189.

<sup>3</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 5, 76.

<sup>4</sup> " " " 6, 385.

<sup>5</sup> " " " 6, 16.



Arbeit schien es nun zunächst zweckmässig, das Verhalten der Jodlösungen nach den BECKMANNschen Methoden nochmals möglichst eingehend zu prüfen und zwar durch grössere Reihen von Molekulargewichtsbestimmungen in sowohl verschiedenfarbigen, als auch verschieden konzentrierten Lösungen die vorliegenden Daten zu vervollständigen. Als Lösungsmittel wurden gewählt: Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Äthyläther, Äthylalkohol und Eisessig.

Für die Bestimmungen nach der Siedemethode wurde der von BECKMANN<sup>1</sup> beschriebene Apparat benutzt. Um einer Einwirkung des Jod auf die Korkstopfen vorzubeugen, waren alle Glasteile eingeschliffen. Die Einbringung der Substanz geschah zweckmässig mit

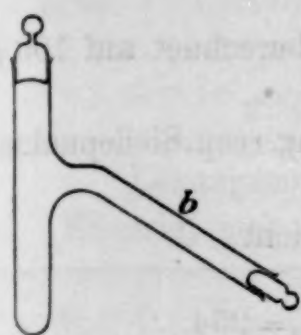


Fig. 1.

dem in Figur 1 abgebildeten Wägeröhrchen. Die Substanz wurde nach dem Abwägen durch Umdrehen des Röhrchens in den oberen Teil desselben gebracht, das Röhrchen dann in wagerechter Lage mit dem seitlichen Rohr *b*

in den zum Einführen der Substanz dienenden Tubus des Siedeapparates gebracht und durch gelindes Klopfen das Einfallen der Substanz in den Apparat bewirkt. Erwähnt sei noch, daß beim Einbringen der Substanz das Sieden nicht unterbrochen wurde. Man spart hierdurch viel Zeit, während andererseits ein Verlust durch Verdunsten des Lösungsmittels bei schneller Handhabung nicht in Betracht fällt.

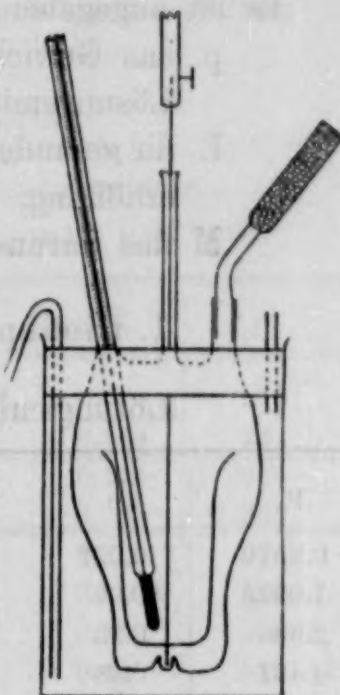


Fig. 2.

Nach der Methode der Gefrierpunktsbestimmung wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt in Eisessig und Benzollösung. Es wurde bei diesen Versuchen ein Apparat benutzt, der nach dem Vorschlage von KLOBUKOW<sup>2</sup> konstruiert war. Das Gefriergefäß war hier indes nicht durch einen Stopfen geschlossen, sondern es waren die für Einführung des Thermometers, des Platinrührers und der Substanz dienenden Tuben direkt am Gefäß angeblasen. Die Konstruk-

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4, 543.

<sup>2</sup> " " " 4, 10.

tion wird aus der vorstehenden Figur 2 klar werden. Zum Lösen der ausgefrorenen Substanz wurde beim Eisessig Wasser, beim Benzol Alkohol (Wasser gefriert in der Kältemischung zu leicht), deren Temperaturen genügend über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels lagen, in den Luftmantel eingeführt, und nach dem Lösen der Substanz mittels Saugheber wieder entfernt.

Im folgenden sind die nach diesen Methoden ausgeführten Untersuchungen zusammengestellt. Die Berechnung geschah nach der bekannten Formel, für welche die Konstanten der molekularen Erhöhung, resp. Erniedrigung für 100 g Lösungsmittel den Angaben BECKMANN'S<sup>1</sup> entnommen wurden.

Es ist angegeben unter

p das Gewicht des angewandten Jod, berechnet auf 100 g Lösungsmittel,

E die gefundene Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunkterhöhung,

M das daraus berechnete Molekulargewicht.

### 1. Siedepunktsbestimmungen. $J_2 = 254$ .

Lösungsmittel: Athyläther, mol. Erh. 21.1.

p	E	M	p	E	M
0.2570	0.021	259	15.38	1.29	252
1.0925	0.09	256	17.07	1.375	261
2.666	0.23	244	27.76	2.285	256
4.401	0.36	257	35.53	2.545	294
5.503	0.465	249	40.58	2.78	308
6.78	0.575	249			

Lösungsmittel: Benzol, mol. Erh. 26.7.

p	E	M	p	E	M
1.062	0.11	257	12.03	1.31	245
1.308	0.135	258	21.29	2.3	247
1.699	0.18	252	30.38	3.22	252
1.828	0.2	244	39.68	3.98	266
4.552	0.47	258	49.01	4.75	275
6.266	0.69	242			

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6, 437.

Kon  
Mole  
ents  
die v  
Von  
darin  
deut  
  
in A  
jedoc  
stens



Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erh. 36.6.      Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff, mol. Erh. 23.7.

p	E	M	p	E	M
0.965	0.14	252	0.980	0.09	258
1.357	0.195	254	1.948	0.175	264
1.967	0.27	266	3.074	0.275	265
2.514	0.36	255	4.73	0.43	260
3.831	0.54	259	8.155	0.77	251
4.848	0.68	260	11.78	1.11	252
6.898	0.97	260	23.11	2.11	259
10.36	1.24	305	34.07	3.09	261
14.96	1.375	398	43.18	3.18	321

## 2. Gefrierpunktbestimmungen.

Lösungsmittel: Eisessig, mol. Ern. 39.      Lösungsmittel: Benzol, mol. Ern. 49.

p	E	M	p	E	M
0.191	0.027	276	0.560	0.11	250
0.537	0.078	268	0.742	0.149	244
0.68	0.105	253	0.759	0.145	256
0.7146	0.108	258	1.185	0.205	283
0.810	0.13	243	1.805	0.31	285
1.274	0.18	276	2.455	0.345	349
1.708	0.243	274	2.538	0.35	355
1.781	0.26	267	4.597	0.63	357
2.676	0.310	335	7.496	1.04	353

Die Versuche wurden mit Absicht bis zu den möglich stärksten Konzentrationen fortgesetzt. In den Versuchsreihen bleiben die Molekularwerte ziemlich gleich, und zwar immer der Formel  $J_2$  entsprechend. Ist die Grenze der Löslichkeit erreicht, so ergeben sich die wohl durch ungelöste Substanz offenbar falschen, höheren Werte. Von den BECKMANNSchen Resultaten weichen die vorstehenden nur darin etwas ab, daß die Schwefelkohlenstofflösung erst bei bedeutend größeren Konzentrationen höhere Molekularwerte ergab.

Es wurde versucht, Bestimmungen nach der Siedemethode auch in Alkohol- und Eisessiglösung auszuführen. Auf Alkohol scheint jedoch eine Einwirkung des Jod beim Sieden stattzufinden, wenigstens liefs die große Unregelmäßigkeit der sich ergebenden Werte

tion wird aus der vorstehenden Figur 2 klar werden. Zum Lösen der ausgefrorenen Substanz wurde beim Eisessig Wasser, beim Benzol Alkohol (Wasser gefriert in der Kältemischung zu leicht), deren Temperaturen genügend über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels lagen, in den Luftmantel eingeführt, und nach dem Lösen der Substanz mittels Saugheber wieder entfernt.

Im folgenden sind die nach diesen Methoden ausgeführten Untersuchungen zusammengestellt. Die Berechnung geschah nach der bekannten Formel, für welche die Konstanten der molekularen Erhöhung, resp. Erniedrigung für 100 g Lösungsmittel den Angaben BECKMANN<sup>1</sup> entnommen wurden.

Es ist angegeben unter

p das Gewicht des angewandten Jod, berechnet auf 100 g Lösungsmittel,

E die gefundene Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunkterhöhung,

M das daraus berechnete Molekulargewicht.

### 1. Siedepunktsbestimmungen. $J_2 = 254$ .

Lösungsmittel: Athyläther, mol. Erh. 21.1.

p	E	M	p	E	M
0.2570	0.021	259	15.38	1.29	252
1.0925	0.09	256	17.07	1.375	261
2.666	0.23	244	27.76	2.285	256
4.401	0.36	257	35.53	2.545	294
5.503	0.465	249	40.58	2.78	308
6.78	0.575	249			

Lösungsmittel: Benzol, mol. Erh. 26.7.

p	E	M	p	E	M
1.062	0.11	257	12.03	1.31	245
1.308	0.135	258	21.29	2.3	247
1.699	0.18	252	30.38	3.22	252
1.828	0.2	244	39.68	3.98	266
4.552	0.47	258	49.01	4.75	275
6.266	0.69	242			

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6, 437.



Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erh. 36.6.      Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff, mol. Erh. 23.7.

p	E	M	p	E	M
0.965	0.14	252	0.980	0.09	258
1.357	0.195	254	1.948	0.175	264
1.967	0.27	266	3.074	0.275	265
2.514	0.36	255	4.73	0.43	260
3.831	0.54	259	8.155	0.77	251
4.848	0.68	260	11.78	1.11	252
6.898	0.97	260	23.11	2.11	259
10.36	1.24	305	34.07	3.09	261
14.96	1.375	398	43.18	3.18	321

## 2. Gefrierpunktbestimmungen.

Lösungsmittel: Eisessig, mol. Ern. 39.      Lösungsmittel: Benzol, mol. Ern. 49.

p	E	M	p	E	M
0.191	0.027	276	0.560	0.11	250
0.537	0.078	268	0.742	0.149	244
0.68	0.105	253	0.759	0.145	256
0.7146	0.108	258	1.185	0.205	283
0.810	0.13	243	1.805	0.31	285
1.274	0.18	276	2.455	0.345	349
1.708	0.243	274	2.538	0.35	355
1.781	0.26	267	4.597	0.63	357
2.676	0.310	335	7.496	1.04	353

Die Versuche wurden mit Absicht bis zu den möglich stärksten Konzentrationen fortgesetzt. In den Versuchsreihen bleiben die Molekularwerte ziemlich gleich, und zwar immer der Formel  $J_2$  entsprechend. Ist die Grenze der Löslichkeit erreicht, so ergeben sich die wohl durch ungelöste Substanz offenbar falschen, höheren Werte. Von den BECKMANNschen Resultaten weichen die vorstehenden nur darin etwas ab, daß die Schwefelkohlenstofflösung erst bei bedeutend größeren Konzentrationen höhere Molekularwerte ergab.

Es wurde versucht, Bestimmungen nach der Siedemethode auch in Alkohol- und Eisessiglösung auszuführen. Auf Alkohol scheint jedoch eine Einwirkung des Jod beim Sieden stattzufinden, wenigstens liefs die grofse Unregelmäßigkeit der sich ergebenden Werte

auf eine solche schließen.<sup>1</sup> Bei der ziemlich beschränkten Löslichkeit des Jod in Eisessig und dem verhältnismäßig hohen Siedepunkt des letzteren sublimiert Jod in den unteren Teil des Kühlers und wird dann nicht wieder fortgelöst. Die Resultate waren in beiden Fällen nicht zu verwerten. Ebenso mißlangen Versuche mit Stearinsäure nach der Gefriermethode, da sehr bald chemische Einwirkung stattfand.

Die Gefrierpunktsbestimmungen sind in Eisessiglösung nicht sehr günstig und zuverlässig wegen der geringen Löslichkeit des Jod, daher auch hier die stärker untereinander abweichenden Werte. Jedenfalls bleibt kein Zweifel, daß dem Jod auch in Eisessiglösung die Formel  $J_2$  zukommt, entgegen den Bestimmungen von PATERNO und NASINI.<sup>2</sup>

Ein besonderes Verhalten zeigt die Benzollösung bei Gefrierpunktsbestimmungen. Hier ergeben sich nur in Lösungen geringer Konzentration Werte für  $J_2$ . Bei stärkeren Konzentrationen werden Zahlen erhalten, die annähernd der Formel  $J_3$  entsprechen, wie auch PATERNO und NASINI fanden. Die Ursache dieser Abweichung liegt indessen hier wohl kaum in dem wirklichen Vorhandensein größerer Molekularkomplexe, sondern es beruht dieselbe vielleicht auf der Bildung fester Lösung, wodurch nach VAN'T HOFF<sup>3</sup> gerade bei Gefrierpunktsbestimmungen falsche Resultate erhalten werden können. Es ist dies um so eher anzunehmen, als die Siedemethode auch bei der Benzollösung gute Werte für  $J_2$  ergeben hat und bei den später zu besprechenden Spektraluntersuchungen die Benzollösung ein anderes Verhalten als die übrigen Lösungen nicht zeigt.

Die erhaltenen Resultate stehen also in Übereinstimmung mit

<sup>1</sup> In einem Kölbchen wurde zur Kontrolle eine abgewogene Menge Jod mit Alkohol am Rückflusskühler 7 Stunden gekocht, mit Jodkaliumlösung versetzt, stark verdünnt, und auf die gewöhnliche Art mit Thiosulfatlösung (1 ccm = 0.01242 g Jod) titriert.

	Angewandtes Jod	zur Entfärbung gebr. ccm $Na_2S_2O_3$	entspr. Jod	gefunden
I	0.3035	22.2	0.2757	90.8 %
II	0.0750	5.5	0.0683	91.1 %

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5, 322.



den von BECKMANN und HERTZ gefundenen Werten und es scheint hiernach zunächst, daß die ehemals angenommene verschiedene Grösse des Jodmoleküls nicht die Ursache der Farbenunterschiede und des verschiedenen chemischen Verhaltens seiner Lösungen ist.

### Existieren in den Jodlösungen Verbindungen zwischen Jod und Lösungsmittel?

Die Annahme, daß eine Verbindung von aufgelöster Substanz mit dem Lösungsmittel, wie wir sie von festen Körpern in all den Fällen, in denen eine Substanz mit Teilen des Lösungsmittels krystallisiert, kennen, auch schon im Lösungszustande existiert, dürfte nicht unwahrscheinlich sein. Es ist bekannt, daß nicht nur das Wasser derartige Molekularverbindungen zu bilden vermag, sondern es sind auch von vielen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Naphtalin, Phenol solche Verbindungen aufgefunden worden. Im besonderen ist hier auf eine Verbindung hinzuweisen, die gerade in Bezug auf das Jod ein gewisses Interesse beansprucht. Brom krystallisiert mit Äther in einer Verbindung von der Formel  $C_4H_{10}O.Br_3$ .<sup>1</sup> Ebenso bilden Brom und Chlor in der Kälte Hydrate. Vom Jod selbst sind derartige Verbindungen mit dem Lösungsmittel allerdings nicht bekannt. Dagegen kennen wir eine ganze Anzahl von Körpern, die das Jod wahrscheinlich in Molekularbindung enthalten. Hierher gehören die Verbindungen von Jod und Tetramethylammoniumjodid<sup>2</sup> von der Formel  $N(CH_3)_4.J.J_2$  und  $N(CH_3)_4.J.J_4$ , ferner die gerade in jüngster Zeit von WELLS und WHEELER<sup>3</sup> untersuchten Tri- und Penta-Jodverbindungen der Alkalien. Bemerkenswert ist, daß in all diesen Verbindungen der Jodkomponent immer in der Form  $(J_2)_n$  erscheint, eine ungerade Zahl von Jodatomen kommt nirgends vor.

Die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen des Jod mit dem Lösungsmittel scheint also nicht ausgeschlossen, und auch BECKMANN<sup>4</sup> hält solche bei den braunen Lösungen für nicht undenkbar. Sind nun aber die bei den Molekulargewichtsbestimmungen gefundenen Zahlen mit einer derartigen Annahme in Einklang zu setzen?

Wenn von einem Körper nach den im vorhergehenden ange-

<sup>1</sup> SCHÜTZENBERGER, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 167, 86.

<sup>2</sup> MENDELEJEFF, *Grundzüge d. Chem.* 537.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 1, 85, 442; 2, 255.

<sup>4</sup> l. c.

wandten Methoden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt werden in einem Lösungsmittel, mit welchem er eine Verbindung eingeht, so muß, wie leicht einzusehen, die gewöhnliche Art der Berechnung zu falschen Zahlen führen. Es wird ja zur Bildung der Molekularverbindung ein Teil des Lösungsmittels verbraucht und dadurch die Konzentration verändert. In der Rechnung ist diese dann zu klein angesetzt und die erhaltenen Werte müssen also zu klein ausfallen und zwar mit wachsender Konzentration abnehmend. Nun ist aber für alle Jodlösungen, abgesehen von der Benzollösung, welche zu große Werte ergab, immer der Molekularwert  $J_2$  gefunden worden. Auch fallen diese Werte nicht bei steigender Konzentration und in keinem Falle wurden nennenswert zu kleine Werte erhalten. Bei allen Lösungen stimmen also die ohne Voraussetzung einer Verbindung mit dem Lösungsmittel berechneten Werte gut für  $J_2$ , was im anderen Falle nicht möglich wäre. Hieraus können wir also zunächst wohl schließen, daß auf Grund der oben benutzten Molekulargewichtsbestimmungsmethoden die Annahme einer Bildung von Molekularverbindungen zwischen Jod und Lösungsmittel nicht gemacht werden darf.

**Beziehungen zwischen den Farben der Jodlösungen und dem Brechungsvermögen der Lösungsmittel. Farbenänderung der Jodlösungen durch Änderung der Temperatur.**

Es scheint also zunächst zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Jodlösungen die Annahme übrig zu bleiben, daß die verschiedenen Schwingungszustände der Moleküle der verschiedenen Lösungsmittel sich als solche auf die Jodmoleküle übertragen. Es müßten dann die Änderungen in der Farbe der Jodlösungen in einem bestimmtem Zusammenhang stehen mit Änderungen in gewissen physikalischen Eigenschaften der betreffenden Lösungsmittel.

Wir sahen oben, daß eine solche Eigenschaft das Brechungs- und Dispersionsvermögen der Lösungsmittel sein kann. Die Unterschiede derselben werden in den Lehrbüchern nun auch vielfach als Ursache der Farbenunterschiede der Jodlösungen angegeben. „Die Verschiebung der Absorption von Blau nach Grün, je nach dem Lösungsmittel, erklärt sich aus der stärker brechenden Kraft des Schwefelkohlenstoffs gegenüber dem Alkohol.“<sup>1</sup> Bei diesen beiden Jodlösungen, deren Farbenunterschiede am besten bekannt sind, trifft das auch zu. Unbedingt richtig wird diese Er-

<sup>1</sup> GRAHAM-OTTO 1, 438.



klärung aber erst sein, wenn in einer größeren Reihe von Lösungsmitteln die Verschiebung der Absorption zum roten Ende des Spektrums, also der Übergang der Farbe vom braun zum violett, mit einer regelmäßigen Zunahme der brechenden Kraft des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht werden kann. Um diese Frage zu entscheiden, sind nun die im folgenden mitgeteilten Bestimmungen unternommen worden.

Über den Charakter des Absorptionsspektrums der Jodlösungen sei kurz zunächst folgendes zusammengefaßt: Das Spektrum der violetten Lösungen zeigt eine Bande im Grünblau, während die braunen eine einseitige Absorption vom Violett aus besitzen. Konzentriert lassen die violetten Lösungen nur violettes, die braunen nur rotes Licht durchgehen, und in dickeren Schichten wird dann überhaupt alles Licht absorbiert. Bei den zwischen violett und braun liegenden Farben verschiebt sich die Absorptionsbande mit dem Übergang zum braun mehr und mehr vom grün zum violett. Genauere Untersuchungen über diese Verschiebung liegen nicht vor. GAUTHIER und CHARPY<sup>1</sup> beobachteten das Spektrum der verschiedenfarbigen Jodlösungen, berichten aber nur über die vorher erwähnte Verschiebung der Bande ohne genauere Angaben. RIGOLLOT<sup>2</sup> bestimmte dieselbe in einer Reihe von Lösungen, die er so wählte, daß die Lösungsmittel verschiedene Substitutionsprodukte desselben Radikals waren, und hierdurch sich eine systematische Verschiebung der Bande ergab. Er fand, daß in einer solchen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels eine geringe Verschiebung der Jodbande gegen das violette Ende des Spektrums stattfindet. Dies würde bei einigen Lösungsmitteln, z. B. der Benzolreihe, dem KUNDTschen Gesetz entsprechen, denn hier nimmt mit wachsendem Molekulargewicht das Brechungsvermögen ab. In anderen Reihen findet sich indessen keine derartige Übereinstimmung.

Nach dem folgenden sind nun in einer Reihe von ca. 30 Lösungsmitteln, deren Jodlösungen Farben aller Nüancen zwischen violett und braun zeigen, Spektraluntersuchungen vorgenommen worden. Alle Beobachtungen wurden mit einem KRÜSSschen Universal-Spektralapparat<sup>3</sup> ausgeführt. Es wurden bestimmt:

1. Das Dunkelheitsmaximum. Die Lösungen wurden mehr und mehr verdünnt, die Grenzen der Bande bestimmt, und das Mittel aus meistens vier Bestimmungen genommen. Die Einstellung des

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 110, 189.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 112, 83.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2739.

Fadenkreuzes geschah immer auf die Grenze der totalen Absorption, die sich mit Hilfe des Okularschiebers ziemlich genau bestimmen läßt. 2. Die Lage der Absorptionsbanden in Lösungen gleicher Konzentration. Da es schwierig war, die Lösungen in der nötigen Verdünnung in absolut gleicher Konzentration durch Abwägen des Jod für jedes Lösungsmittel herzustellen und hierbei auch jedesmal zu viel Lösungsmittel notwendig gewesen wäre, so wurde eine Lösung von 0.18 g Jod auf 20 ccm einer Mischung gleicher Teile Paraldehyd und Benzol als Ausgangspunkt gewählt. Diese zeigt ungefähr die Mittelfarbe zwischen violett und braun. Je 1 ccm dieser Lösung wurde mit 9 ccm des betreffenden Lösungsmittels verdünnt. Die untersuchten Lösungen enthielten somit 0.0009 g Jod auf 1 ccm Lösungsmittel, das zu 90% aus dem in der ersten Kolonne der folgenden Tabelle angegebenen Lösungsmittel bestand. Die Temperatur der Lösungen betrug bei den Messungen ca. 18°. Untersucht wurden dieselben in einem planparallelen Gefäß von 12 mm Schichtdicke, und zwar wurde gemessen der Anfang der Absorption und die Grenze der totalen Absorption.

Die Beobachtungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, deren Zahlen die Wellenlängen in Milliontel Millimeter enthalten. Die Reihenfolge der Lösungsmittel ist so gewählt, daß diejenigen Lösungen, welche ein Dunkelheitsmaximum erkennen ließen, nach dessen Verschiebung vom Rot zum Violett, und daß die Lösungen mit einseitiger Absorption nach der Stärke derselben in den Lösungen gleicher Konzentration angeordnet sind. Zwar entspricht diese Anordnung nicht ganz dem Farbencharakter der Lösungen, der ja hauptsächlich durch die Art und Stärke der Absorption im Violett-Blau bedingt wird. Wie zu erkennen ist, würde auch eine Anordnung nach der Lage der Absorptionsbanden in Lösungen gleicher Konzentration nicht ganz der nach dem Dunkelheitsmaximum entsprechen. Es beruht dies eben auf dem verschiedenen Charakter der Absorptionsbande, die in der einen Lösung scharf begrenzt, in der anderen verwaschen ist. Im allgemeinen aber zeigen alle Lösungen die eingangs erwähnte Verschiebung der Absorption vom Rot zum Violett, mit Übergang der Farbe vom Violett zum Braun. Auch entspricht diese Anordnung am besten derjenigen von KUNDT, welcher in seiner Arbeit<sup>1</sup> die Lösungen nach der Lage der Mitte der Bande folgen läßt. Die einzelnen Reihen werden ohne weiteres verständlich sein.

<sup>1</sup> l. c.



	Lösungs- mittel	Messung der Absorptionsbande				Grenze im Violett	Allgemeine Farbe
		Dunkelheits- maximum	Grenze der Absorption im Rot	Totale Absorption	Grenze der Absorption im Violett		
1	Ligroin	516.1	578.1	566.1—463.9	455.5	402.8	violett
2	Tetrachlor- kohlenstoff	514.6	580.7	571.0—451.3	447.1	408.0	"
3	Paraffin	513.2	—	—	—	—	"
4	Stearinsäure	512.3	—	—	—	—	"
5	Schwefel- kohlenstoff	511.3	594.5	577.5—452.7	448.5	414.8	"
6	Chloroform	507.4	575.9	561.2—456.4	437.4	414.8	violett, Stich rot
7	Monochlor- benzol	504.9	578.6	555.5—457.7	452.7	408.0	violett
8	Propyl- bromid	502.8	571.0	552.7—452.7	438.9	414.8	violett, Stich rot
9	Monobrom- benzol	502.8	579.7	551.3—454.0	451.3	408.0	violett
10	Benzol	500.6	580.7	556.4—444.3	427.3	414.8	violett, Stich rot
11	Toluol	500.6	578.6	555.5—435.7	434.0	414.8	weinsteinrot
12	Kaprönsäure	498.2	578.6	535.1	420.8	—	rot, Stich braun
13	Propylchlorid	497.9	580.7	547.0	430.6	—	violett, Stich rot
14	Äthylen- bromid	494.0	599.5	560.8	437.4	—	weinsteinrot
15	Nitrobenzol	491.4	547.0	539.4	—	—	rotbraun
16	Äthylbromid	487.4	571.0	548.4	426.4	—	weinsteinrot, Stich braun
17	Buttersäure	486.1	577.5	541.3	422.2	—	"
18	Äthylen- chlorid	484.9	582.5	558.4	—	—	"
19	Xylol	484.9	570.1	549.9	428.0	—	weinsteinrot
20	Benzoyl- chlorid	484.9	558.4	531.8	—	—	weinsteinrot, Stich braun
21	Propionsäure	474.0	570.1	541.3	435.7	—	weinsteinrot
22	Äthyljodid	469.5	571.0	547.0	—	—	braunrot
23	Paraldehyd	469.5	554.1	535.1	—	—	"
24	Essigsäure	463.9	558.4	539.4	—	—	"
25	Ameisensäure	460.2	—	—	—	—	"
26	Äthyläther	—	551.3	530.2	—	—	braun
27	Benzyl- alkohol	—	549.9	518.2	—	—	"
28	Benzyleyanid	—	538.5	516.1	—	—	braungelb
29	Methyl- alkohol	—	535.1	514.2	—	—	"
30	Aceton	—	531.8	513.2	—	—	"
31	Äthylalkohol	—	531.8	512.3	—	—	"

	Lösungs- mittel	Messung der Absorptionsbande				Grenze im Violett	Allgemeine Farbe
		Dunkelheits- maximum	Grenze der Absorption im Rot	Totale Absorption	Grenze der Absorption im Violett		
32	Amylalkohol	—	541.3	510.3	—	—	braungelb
33	Isobutyl- alkohol	—	541.3	508.8	—	—	"
34	Isopropyl- alkohol	—	523.8	504.9	—	—	"

Es ergibt sich so eine Reihenfolge der Lösungsmittel, welcher nun die betreffenden Werte für das Brechungs- und Dispersionsvermögen gegenüber gestellt werden sollen. Da es ja nicht darauf ankam, diese Zahlen für die bei den Versuchen benutzten Lösungsmittel absolut genau zu kennen, so konnten dieselben für den vorliegenden Zweck unbeanstandet aus früheren, zuverlässigen Arbeiten zusammengestellt werden. Es wurden hierzu die Arbeiten von BRÜHL,<sup>1</sup> HAAGENS<sup>2</sup> und KUNDT<sup>3</sup> benutzt.

	Lösungsmittel	Brechungs- vermögen	Dispersions- vermögen
1	Ligroin	1.37910	0.37730
2	Tetrachlorkohlenstoff	1.44624	0.50191
3	Paraffin	—	—
4	Stearinsäure	—	—
5	Schwefelkohlenstoff	1.57294	1.85412
6	Chloroform	1.43584	0.46866
7	Monochlorbenzol	1.49837	0.92660
8	Propylbromid	1.41985	0.49280
9	Monobrombenzol	1.53015	1.04527
10	Benzol	1.47562	0.90816
11	Toluol	1.47101	0.86692
12	Kaprinsäure	1.40264	0.38754
13	Propylchlorid	1.41985	0.49280
14	Äthylenbromid	1.51600	—
15	Nitrobenzol	1.51523	1.32400
16	Äthylbromid	1.40952	0.50416

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **203**, 32, 51; **235**, 1.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **131**, 117.

<sup>3</sup> *l. c.*



	Lösungsmittel	Brechungs- vermögen	Dispersions- vermögen
17	Buttersäure	1.38704	0.36614
18	Äthylenchlorid	1.43148	0.44888
19	Xylol	—	—
20	Benzoylchlorid	1.51330	0.92458
21	Propionsäure	1.37643	0.35210
22	Äthyljodid	1.48815	0.88444
23	Paraldehyd	1.39528	0.33456
24	Essigsäure	1.36184	0.34588
25	Ameisensäure	1.36062	0.37250
26	Äthyläther	1.34368	0.32067
27	Benzylalkohol	1.51330	0.92458
28	Benzylecyanid	—	—
29	Methylalkohol	1.32143	0.27821
30	Aceton	1.34888	0.35612
31	Äthylalkohol	1.35322	0.31532
32	Amylalkohol	1.39707	0.37317
33	Isobutylalkohol	1.38579	0.35177
34	Isopropylalkohol	1.37167	0.33238

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daßs allerdings im allgemeinen die Lösungsmittel der violetten Lösungen ein stärkeres Brechungs- und Dispersionsvermögen besitzen, als die der braunen; im einzelnen jedoch finden sich viele Verstöße gegen die KUNDTsche Regel; so vor allem in der Stellung des Ligroins, des Chloroforms, des Acetons, des Benzoylchlorids und Benzylalkohols, in dem Anwachsen der Werte bei den Alkoholen. Am besten ist eine Regelmäßigkeit wahrnehmbar bei den ihrer Konstitution nach in naher Beziehung stehenden Körpern, in deren Lösung das Jod auch ähnliche Farbe zeigt: so bei den Säuren, bei den entsprechenden Brom- und Chlorsubstitutionsprodukten, ferner bei den Alkoholen, in welcher Reihe allerdings die Bandenverschiebung mit wechselndem Brechungsvermögen dem KUNDTschen Gesetz entgegen zu verlaufen scheint. Aber hier steht doch die Änderung im Brechungsvermögen überhaupt in bestimmter Beziehung zur Verschiebung der Absorptionsbande. Bei anderen Lösungsmitteln ist eine derartige Gesetzmäßigkeit keineswegs erkennbar. Wie sollte sonst die braune Farbe des Jod in Isopropylalkohol und die violette in Ligroin bei fast gleichem Brechungs- und Dispersionsvermögen zu erklären sein?

Es scheint also der Zusammenhang zwischen Farbe der Lösungen und Gröfse der brechenden Kraft der Lösungsmittel doch

nicht ein derartig direkter zu sein, daß die mit seiner Hilfe versuchte Erklärung der verschiedenen Farben der Jodlösungen eine erschöpfende zu nennen wäre.

Noch weniger genügt aber eine derartige Erklärung, wenn man in Betracht zieht, daß ähnliche Farbenänderungen bei Jodlösungen in ein und demselben Lösungsmittel schon allein unter dem Einfluß von Temperaturveränderungen hervorgerufen werden. Obgleich gerade bei vielen Jodlösungen dieser Einfluß der Temperatur ganz auffallend zur Geltung kommt, ist dieser Erscheinung bis jetzt nur wenig Beachtung geschenkt. STENGER erwähnt zuerst eine solche Beobachtung. WIEDEMANN führte durch starkes Abkühlen (feste Kohlensäure und Äther) die violette Farbe der Schwefelkohlenstofflösung in eine braune über.<sup>1</sup> Andererseits wurde die braune Farbe in Fettsäureäthern beim Erwärmen auf 80° violett. GAUTHIER und CHARPY<sup>2</sup> fanden, daß überhaupt beim Abkühlen der violetten Lösung die Absorptionsbande zum violetten Ende verschoben wird, und umgekehrt.

Bekanntlich findet eine solche Verschiebung der Absorptionsbande bei Temperaturänderungen in allen gefärbten Lösungen statt. Sie würde auch bei den Jodlösungen nicht auffallen, wenn sie nicht eine so unverhältnismäßig starke, qualitativ schon leicht wahrnehmbare wäre und, wie schon gesagt, den Farbenunterschieden in den verschiedenen Lösungsmitteln so merkwürdig entspräche.

Es lag nahe, diese Erscheinung näher zu untersuchen, und die bis jetzt nur qualitativen Beobachtungen durch quantitative zu vervollständigen. Nach folgendem wurde daher die Größe der Verschiebung der Lichtabsorptionen bei Temperaturunterschieden in den Lösungen der vorher untersuchten Lösungsmittel genau bestimmt. Die Lösungen waren dabei nicht von absolut gleichem Gehalte, sondern es wurde immer eine solche Menge Jod gelöst, daß die Absorptionsbanden stark sichtbar war; die Konzentration betrug dabei ungefähr 0.01 g Jod auf 1 ccm. Eine solche Lösung wurde dann in zwei Hälften geteilt und in zwei gleichen Reagensröhren, von ungefähr 12 mm Durchmesser, untersucht. In dem einen wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, das andere je nach Möglichkeit abgekühlt. Dann wurden beide schnell vor den Spektralapparat gebracht und mittels des Vergleichsprismas zugleich untersucht. Um eine eventuelle chemische

<sup>1</sup> Wied. Ann. 269, 580. Da ARCTOWSKY die Überführbarkeit solcher violetter Jodlösungen in braune bezweifelt (*Diese Zeitschr.* 6, 403), so wiederholten wir den WIEDEMANNschen Versuch und konnten unter Anwendung großer Mengen fester Kohlensäure und Äther verdünnte Jod-Schwefelkohlenstofflösungen ohne Jodausscheidung in gelbbraune Lösungen verwandeln. <sup>2</sup> l. c.



Einwirkung des Jod auf das Lösungsmittel zu erkennen, wurden die Lösungen jedesmal auch bei umgekehrten Temperaturverhältnissen untersucht.

Die beobachteten Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist angegeben unter

- I das Lösungsmittel,
- II ( $t_1$  und  $t_2$ ) die Beobachtungstemperaturen,
- III die Grenzen der Bande in kalter und heißer Lösung,
- IV die Temperaturintervalle,
- V die Differenz zwischen den unter III angeführten linken Grenzpunkten der Absorption für die heiße und kalte Lösung,
- VI schliesslich die unter V angeführten Größen berechnet auf  $50^\circ$ .

	I	II	III	IV	V	VI
1	Ligroin	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 45^\circ \end{array} \right\}$	561.2—484.9	$55^\circ$	—	—
2	Tetrachlorkohlenstoff	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 78^\circ \end{array} \right\}$	552.7—480.2	$88^\circ$	—	—
3	Paraffin <sup>1</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 + 60^\circ \\ t_2 + 110^\circ \end{array} \right\}$	549.9—487.4 544.2—500.6	$50^\circ$	—	—
4	Stearinsäure <sup>1</sup>	—	—	—	—	—
5	Schwefelkohlenstoff	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 46^\circ \end{array} \right\}$	544.2—469.5 548.4—474.1	$56^\circ$	4.2	3.7
6	Chloroform	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 5^\circ \\ t_2 + 61^\circ \end{array} \right\}$	544.2—463.9 549.9—467.1	$66^\circ$	5.7	4.3
7	Monochlorbenzol	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 5^\circ \\ t_2 + 133^\circ \end{array} \right\}$	554.1—467.1 558.4—469.5	$138^\circ$	4.3	1.7
8	Propylbromid	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 71^\circ \end{array} \right\}$	531.8—444.3 547.0—449.9	$81^\circ$	15.2	9.4
9	Monobrombenzol	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 5^\circ \\ t_2 + 154^\circ \end{array} \right\}$	548.4—460.8 555.5—463.4	$159^\circ$	7.1	2.2
10	Benzol	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 0^\circ \\ t_2 + 80^\circ \end{array} \right\}$	531.8—460.2 541.3—463.9	$80^\circ$	9.5	5.9
11	Toluol	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 110^\circ \end{array} \right\}$	541.3—463.9 548.4—476.7	$120^\circ$	7.1	2.9
12	Kaprönsäure	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 0^\circ \\ t_2 + 205^\circ \end{array} \right\}$	519.6 538.5—466.7	$205^\circ$	18.9	4.5
13	Propylchlorid	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 - 10^\circ \\ t_2 + 46^\circ \end{array} \right\}$	531.8—444.3 547.0—449.9	$56^\circ$	15.2	13.6
14	Äthylenbromid	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 + 10^\circ \\ t_2 + 131^\circ \end{array} \right\}$	551.3—437.4 566.1—451.3	$121^\circ$	14.8	6.1
15	Nitrobenzol	$\left\{ \begin{array}{l} t_1 + 3^\circ \\ t_2 + 206^\circ \end{array} \right\}$	516.1—451.3 541.3—476.7	$203^\circ$	25.2	5.5

<sup>1</sup> Es findet Einwirkung statt, daher die Bande schwächer.

	I	II	III	IV	V	VI
16	Äthylbromid	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 40^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 519.6-454.0 \\ 536.8-456.4 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 50^0$	17.2	17.2
17	Buttersäure	$\begin{cases} t_1 \quad 0^0 \\ t_2 + 163^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 506.7-444.3 \\ 538.5-452.7 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 163^0$	31.8	9.8
18	Äthylenchlorid	$\begin{cases} t_1 - 5^0 \\ t_2 + 84^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 507.4-440.8 \\ 538.5-451.3 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 89^0$	31.1	17.5
19	Xylol	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 140^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 506.7-447.1 \\ 544.2-462.6 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 150^0$	37.5	12.4
20	Benzoylchlorid	$\begin{cases} t_1 \quad 0^0 \\ t_2 + 199^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 531.8 \\ 549.9-444.3 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 199^0$	18.1	4.6
21	Propionsäure	$\begin{cases} t_1 - 5^0 \\ t_2 + 141^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 514.2-452.7 \\ 523.3-482.6 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 146^0$	9.1	3.2
22	Äthyljodid	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 72^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 514.2 \\ 523.3-440.8 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 82^0$	9.1	5.5
23	Paraldehyd	$\begin{cases} t_1 + 10^0 \\ t_2 + 124^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 514.2 \\ 535.1-460.2 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 114^0$	20.9	9.2
24	Essigsäure	$\begin{cases} t_1 + 18^0 \\ t_2 + 119^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 542.8 \\ 571.0 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 101^0$	28.2	13.9
25	Ameisensäure	$\begin{cases} t_1 + 10^0 \\ t_2 + 100^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 531.8 \\ 549.9 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 90^0$	18.1	10.0
26	Äthyläther	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 36^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 538.5 \\ 551.3 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 46^0$	12.8	14.0
27	Benzylalkohol <sup>1</sup>	—	—	—	—	—
28	Benzylcyanid	$\begin{cases} t_1 \quad 0^0 \\ t_2 \quad 200^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 510.3 \\ 523.3 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 200^0$	13.0	3.3
29	Methylalkohol	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 66^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 541.3 \\ 558.4 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 76^0$	17.1	11.2
30	Aceton	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 56^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 510.3 \\ 523.3 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 66^0$	13.0	9.9
31	Äthylalkohol	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 78^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 541.3 \\ 571.0 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 88^0$	29.7	16.8
32	Amylalkohol	$\begin{cases} t_1 - 10^0 \\ t_2 + 137^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 520.8 \\ 552.7 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 147^0$	31.9	10.9
33	Isobutylalkohol	$\begin{cases} t_1 - 5^0 \\ t_2 + 108^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 504.9 \\ 520.8 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 113^0$	15.9	7.0
34	Isopropylalkohol	$\begin{cases} t_1 - 5^0 \\ t_2 + 83^0 \end{cases}$	$\begin{cases} 512.3 \\ 522.1 \end{cases}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 88^0$	9.8	5.5

Aus den beobachteten Verschiebungen geht zunächst hervor, daß die Absorptionsbande durch Steigerung der Temperatur, wie schon bekannt, immer dem roten Ende des Spektrums zu verschoben wird. Die Größe dieser Verschiebung ist, wie man sieht, merkwürdigerweise der Art wechselnd, daß die Lösungen, die ihrer Farbe nach auf der violetten Seite stehen, gar keine, oder nur sehr

<sup>1</sup> Einwirkung.



geringe Verschiebung der Bande zeigen. Am stärksten ist der Einfluß der Temperaturveränderung bei den Mittelfarben. Hier verändert sich das Bild des Spektrums vollkommen, so daß die einseitige Absorption der kalten Lösung in eine deutliche Bande im Grünblau bei der heißen Lösung verschoben erscheint. Bei den braunen Lösungen endlich nimmt die Größe der Verschiebung wieder etwas ab. Wahrscheinlich würden sowohl die violetten, wie die braunen Lösungen ebenfalls Farbenänderung zeigen, wenn einerseits Temperaturen angewandt werden, wie sie WIEDEMANN benutzte, andererseits höhere Erhitzung möglich wäre.

Wie sehr die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsbande die bei anderen Substanzen gefundenen Farbenänderungen der Lösungen durch Erwärmen übersteigen, zeigt ein Vergleich mit den Angaben von BREMER.<sup>1</sup> Es beträgt hier die Verschiebung bei den von ihm untersuchten Substanzen im Mittel ungefähr drei Wellenlängen, bei einem Temperaturintervall von 60°. Die größten übersteigen nicht fünf Wellenlängen. Nun zeigen aber die mittelfarbigten Jodlösungen Verschiebungen von teilweise fünfzehn und mehr Wellenlängen für 50° und diese sind im violetten Teil noch viel bedeutender.

Diese Farbenunterschiede der Jodlösungen sind nun auch keineswegs in Abhängigkeit zu bringen von Änderungen der brechenden Kraft der Lösungsmittel an sich, wie solche durch Einfluß der Temperatur bedingt sein können. Denn letztere Veränderungen sind erstens zu klein, und es müßte dann die Farbenänderung entsprechend der KUNDTschen Regel im umgekehrten Sinne, als beobachtet, erfolgen, da durch Erwärmen Dichte und Brechungsvermögen abnehmen.

Somit muß also zugegeben werden, daß die Zurückführung des verschiedenen Verhaltens der Jodlösungen auf die Unterschiede im Brechungsvermögen der Lösungsmittel, als mißlungen anzusehen ist. Ferner sahen wir oben, daß die Molekulargewichtsbestimmungen in allen Lösungen einen dem Molekül  $J_2$  entsprechenden Wert ergaben, und daß hierdurch schon die Bildung zu berücksichtigender Mengen von Verbindungen des Jod mit dem Lösungsmittel unwahrscheinlich gemacht war. Also scheint von den eingangs aufgestellten Ursachen zur Erklärung derartiger Verschiedenheiten im vorliegenden Falle keine annehmbar zu sein.

Es würde nun aussichtslos sein, die Frage nach der Ursache der verschiedenen Farben der Jodlösungen weiter zu erörtern,

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 1, 112.

und wir müßten uns zunächst mit obigen negativen Nachweisen genügen lassen, wenn uns nicht die Möglichkeit gegeben wäre, durch eine andere Auslegung der bei den Molekulargewichtsbestimmungen erhaltenen Werte, eine neue Auffassung der Lösungsverhältnisse wahrscheinlich zu machen. Und zwar kann hierdurch die Möglichkeit der Existenz verschieden großer Molekularkomplexe in den Jodlösungen verschiedener Farben dennoch verteidigt werden. Wie sich eine solche Auffassung in Einklang bringen läßt mit den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen, wird im folgenden zu zeigen sein. Es werden uns dabei Schlußfolgerungen unterstützen, welche wir aus Molekulargewichtsbestimmungen von Molekularverbindungen im allgemeinen ziehen können.

**Über das Verhalten von Molekularverbindungen im allgemeinen, in Bezug auf den Gefrier- und Siedepunkt ihrer Lösungen.**

ANSCHÜTZ<sup>1</sup> untersuchte bei Besprechung der Frage: „Kann die RAOULTsche Methode zur Entscheidung zwischen Atom- und Molekularbindung angewandt werden?“ die Gefrierpunktserniedrigung der Naphtalinpikrinsäure in Benzollösung. Aus den gefundenen Zahlen ergab sich, „daß die Naphtalinpikrinsäure eine solche Schmelzpunktserniedrigung hervorbringt, als ob sie in der Benzollösung in Form ihrer Bestandteile Naphtalin und Pikrinsäure enthalten sei.“ ANSCHÜTZ betont aber andererseits, daß die Farbe der Naphtalinpikratlösung eine andere ist, als die der Pikrinsäurelösung, wonach also in der Lösung jedenfalls der Molekularkomplex Naphtalinpikrinsäure enthalten ist.

Im Verfolg der ANSCHÜTZschen Beobachtungen untersuchten wir derartige Lösungen spektralanalytisch. Äquimolekulare Mengen, 0.357 g Naphtalinpikrinsäure und 0.229 g Pikrinsäure wurden in je 10 ccm des Lösungsmittels gelöst. Die Benzol- und Chloroformlösung zeigten starke Farbenunterschiede, während Alkohol beide Körper mit fast gleicher Farbe löst, da Pikrinsäure an sich in alkoholischer Lösung ebenso wie in Äther und Wasser ein intensiveres Gelb zeigt. Im Spektrum tritt eine einseitige Absorption des Violett auf, welche bei der Lösung des Naphtalinpikrates ziemlich scharf begrenzt, bei derjenigen der Pikrinsäure stark verwaschen ist. Letztere zeigt auch eine geringe Absorption im Rot. Die Lösungen wurden in einem Gefäß von 12 mm Schichtdicke untersucht, und ergaben für die Grenzen der Absorption folgende Wellenlängen:

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 253, 343.



Lösungsmittel		Grenze der Absorption in Rot	Grenze der Absorption in Violett
Benzol	Naphtalinpikrat	735.4	465.1
	Pikrinsäure	711.4	427.9
Chloroform	Naphtalinpikrat	742.6	478.8
	Pikrinsäure	721.0	430.6
Alkohol	Naphtalinpikrat	742.6	476.7
	Pikrinsäure	728.3	480.2

Die Unterschiede in den Absorptionsspektren der Benzol- und Chloroformlösung der Pikrinsäure und des Naphtalinpikrates sind also derart, daß die Annahme einer molekularen Verschiedenheit der gelösten Körper wohl berechtigt ist und man nicht ohne weiteres annehmen darf, daß die Naphtalinpikrinsäure in der Auflösung vollständig dissoziiert ist. Nach den beobachteten beträchtlichen optischen Unterschieden der Lösungen muß zum mindesten ein beträchtlicher Teil der Molekularverbindung als solche in der Lösung vorhanden sein.<sup>1</sup>

Und dennoch hatten diese Lösungen bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode, wie oben erwähnt, nicht annähernd das Molekulargewicht der Molekularverbindung, sondern das arithmetische Mittel von den Molekulargewichten der beiden Komponenten, Naphtalin und Pikrinsäure, geliefert. Dieses interessante Verhalten veranlaßte uns, Molekulargewichtsbestimmungen dieser Verbindungen auch nach der Siedemethode auszuführen; hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

I. Lösungsmittel: Benzol, mol. Erh. 26.7.<sup>2</sup>

Naphtalin $C_{10}H_8$ =			128
0.6926	0.145	127	} 131
1.285	0.255	134	
1.996	0.4	133	

<sup>1</sup> Allerdings könnte man vermuten, daß, wenn die Naphtalinpikrinsäure in der Lösung ganz zerfallen sein sollte und Naphtalin neben Pikrinsäure in Lösung vorhanden wäre, die Absorptionsbande der Pikrinsäure dann durch das gelöste Naphtalin im Sinne der KUNDTSchen Regel verschoben wäre. KUNDT hat Untersuchungen angestellt (*Wied. Ann.* 4, 34), ob eine Verschiebung der Absorption eintritt, wenn gleichzeitig mit dem färbenden Körper ein anderer farbloser Körper gelöst wird. Nach diesen Beobachtungen ist eine derartige Verschiebung, wenn sie überhaupt stattfindet, so gering, daß die Annahme einer solchen bei weitem nicht die Verschiedenheiten im Spektrum der Pikrinsäure und der Naphtalinpikrinsäure zu erklären imstande ist.

<sup>2</sup> Die Einteilung dieser und der folgenden Tabellen siehe Seite 76.

Pikrinsäure: $C_6H_2(NO_2)_3OH =$			229
0.868	0.11	211	} 208
3.322	0.43	206	
5.007	0.65	206	
Naphtalinpikrinsäure $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH = \frac{357}{2} =$			178.5
3.187	0.475	179	} 183
4.299	0.62	185	
5.332	0.765	186	

Die Pikrinsäure zeigt in Benzollösung ziemlich ungenaue Werte. Es könnte dies auf der Bildung von Benzolpikrat beruhen, das nach FRITSCHÉ<sup>1</sup> beim Eintragen von Pikrinsäure in siedendes Benzol entsteht. Es wäre dann auch eine Einwirkung auf die Naphtalinpikrinsäure nicht unmöglich, die sich allerdings in den gefundenen Erhöhungen kaum zeigt. Ebenso wenig ergab sich eine solche bei Schmelzpunktsbestimmungen der nach Beendigung der Versuche aus den Lösungen auskrystallisierenden Substanzen. Um ganz sicher zu gehen, wurden dieselben Bestimmungen in Chloroformlösung, bei welcher jede Einwirkung ausgeschlossen war, wiederholt.

Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erh. 36.6.

Naphtalin, $C_{10}H_8 =$			128
0.711	0.21	124	} 122
1.481	0.46	118	
2.330	0.69	123	
2.912	0.86	124	
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH =$			229
1.004	0.165	223	} 232
2.581	0.39	242	
3.736	0.645	212	
6.673	0.97	252	
Naphtalinpikrinsäure, $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH = \frac{357}{2} =$			178.5
0.3096	0.058	195	} 177.5
0.4826	0.096	184	
0.483	0.105	168	
0.8092	0.169	175	
1.0358	0.209	181	
1.386	0.31	164	
2.169	0.46	173	
3.346	0.68	180	

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 109, 247.



Zu gleichen Resultaten gelangten bei Gefrierpunktsbestimmungen der Eisessiglösung von Naphtalinpikrinsäure PATERNO und NASINI.<sup>1</sup>

BEHREND<sup>2</sup> untersuchte in dieser Beziehung eine ähnliche Verbindung, das Phenanthrenpikrat. Auch hier ist die Lösung der Doppelverbindung intensiver gefärbt, als die der Pikrinsäure. Von BEHREND'S Zahlen mögen folgende angeführt werden:

Lösungsmittel: Alkohol, mol. Erh. 11.5.

Phenanthrenpikrat, $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH = \frac{407}{3} = 203$				
3.311	0.175	218	}	234
8.822	0.406	250		

BEHREND schließt aus seinen Bestimmungen, daß die Doppelverbindung in der Lösung fast ganz gespalten ist, und daß der Farbenunterschied herrührt von dem Vorhandensein nur sehr weniger Moleküle Phenanthrenpikrat, die bei der Molekulargewichtsbestimmung fast ohne Einfluß sind. Ebendasselbe gelte von den Naphtalinpikratlösungen. Nun ist aber dieser Farbenunterschied bei diesen Körpern in Lösungen aller Konzentrationen zu beobachten, und selbst in den äußersten Verdünnungen ist er deutlich bemerkbar. Wenn man überhaupt den partiellen Zerfall dieser Molekularverbindungen in Lösungen bei schon mäßiger Konzentration annimmt, so wird bei sehr starker Verdünnung dieser Zerfall wohl ein vollständiger sein, und die Farbenunterschiede müßten dann verschwinden. Da dies aber bei den Pikratlösungen nicht der Fall ist, so können wir vor der Hand nicht umhin, das Vorhandensein dieser Molekularverbindungen auch in der Lösung anzunehmen. Fast am auffallendsten sind diese Erscheinungen bei der Anthracenpikrinsäure, deren Lösungen schon bei mäßiger Konzentration dunkelrot sind. Schon das unbewaffnete Auge sieht, daß hier durchaus nicht lediglich freie Pikrinsäure in der Lösung vorhanden ist; die Anthracenpikrinsäurelösungen sind nicht nur um Nuancen anders als die Pikrinsäurelösungen, sondern stark verschieden von diesen gefärbt; es müssen hier also wohl nicht unbeträchtliche Mengen der Molekularverbindung in Lösung vorhanden sein. Wir führten nun Molekulargewichtsbestimmungen gerade an diesen Lösungen aus, und zwar nach der

<sup>1</sup> *Gazz. chim. ital.* 19, 202.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. phys. Chem.* 10, 265.

Siedepunktmethode:

Lösungsmittel: Benzol, mol. Erh. 26.7.

Anthracenpikrat:  $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH = \frac{413}{2} = 206.5$ .

1.357	0.17	213
3.056	0.375	218
6.306	0.68	247
11.90	1.14	278
16.68	1.52	293

Gefrierpunktmethode:

Lösungsmittel: Benzol, mol. Erh. 50.

Anthracenpikrat:  $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH = \frac{413}{2} = 206.5$ .

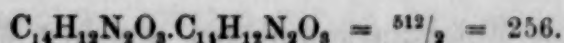
0.785	0.192	204
1.31	0.317	207
1.97	0.442	223
2.983	0.682	219

Allerdings wachsen die nach der Siedemethode an konz. Lösungen erhaltenen Resultate, jedoch die nach beiden Methoden an ca. 1—3%igen Lösungen erhaltenen Werte entsprechen dem arithmetischen Mittel der Molekulargewichte der Komponenten, und doch sind 1—3%ige Benzollösungen von Anthracenpikrinsäure ganz anders gefärbt, als Pikrinsäurelösungen, die gleich viel Pikrinsäure enthalten. Die Annahme, daß Molekularverbindungen als solche in Lösung in größerer Menge vorhanden sein können, dürfen wir um so weniger von der Hand weisen, als bei Molekularverbindungen nicht nur das optische Verhalten als kombiniertes erscheint, sondern auch andere Eigenschaften der Komponenten nicht einfach additiv wirken.

Ein Körper, bei dem die Löslichkeitsverhältnisse auf die Existenz der Doppelverbindung in Lösung schließen lassen, wurde ebenfalls von BEHREND<sup>1</sup> untersucht. Es ist dies die von ihm entdeckte Doppelverbindung von Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim. Diese ist viel leichter löslich, als ersterer Körper für sich allein. Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 405.





Lösungsmittel: Eisessig, mol. Erniedr. 38.6

0.985	0.143	269
1.374	0.190	282

Lösungsmittel: Äthylalkohol, mol. Erh. 11.5

2.19	0.094	268
4.34	0.183	273

Nach Beobachtungen von HITTORF<sup>1</sup> über Wanderung der Ionen enthalten konzentrierte Jodcadmiumlösungen grössere Molekular-komplexe dieses Salzes. Und doch verhalten sich diese Lösungen bei Gefrierpunktsbestimmungen so, als ob nur einfache Moleküle CdJ<sub>2</sub> darin vorhanden wären; es seien wenige Daten anderer Autoren herausgegriffen:

Lösungsmittel: Wasser, mol. Erniedr. 18.5

Jodcadmium: CdJ<sub>2</sub> = 366

0.0385	0.0048	148	(JONES) <sup>2</sup>
1.991	0.161	229	(ARRHENIUS) <sup>3</sup>
25.03	1.523	304	"

Entsprechend der elektrolytischen Dissoziation ergeben sich zu kleine Werte, besonders in den verdünnten Lösungen.

Fassen wir das Ergebnis der im vorhergehenden erörterten Bestimmungen zusammen, so scheint der Satz berechtigt zu sein, daß die Molekularverbindungen so auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes, resp. Erhöhung des Siedepunktes wirken, als ob sie in der Lösung in ihre Komponenten zerfallen wären, während doch andererseits Farbe und Löslichkeitsverhältnisse im allgemeinen einen so weitgehenden Zerfall nicht wahrscheinlich machen.

Der für Molekularverbindungen bei der Berechnung aus Gefrier- und Siedepunktsbeobachtungen berechnete Molekularwert ergibt eine Zahl, die dem arithmetischen Mittel beider Komponenten entspricht. Sind diese sehr verschieden groß, so zeigt die gefundene Zahl eine beträchtliche Abweichung vom Gewichte der Molekular-verbindung. Sind sie aber nicht sehr verschieden, oder überhaupt

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 106, 547.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 529.

<sup>3</sup> " " " 2, 491.

gleich, wie es bei Molekularkomplexen gleicher Moleküle der Fall sein würde, so wird sich nach obigen Bestimmungsmethoden ein Molekularwert ergeben, welcher dem einfachen Molekül entspricht, auch wenn der Molekularkomplex aus mehr als zwei gleichartigen Molekülen zusammengesetzt ist. Mit einem solchen Falle haben wir nun bei den Jodlösungen vielleicht zu thun.

**Molekularkomplexe verschiedener Grösse,  
als Ursache der verschiedenen Farben der Jodlösungen.**

Die bedeutenden Farbenunterschiede der Jodlösungen, deren äusserste Grenzen einerseits der Farbe des Joddampfes, andererseits der des festen Jod entsprechen, ferner das Verhalten der Jodlösungen bei Temperaturänderungen, sprechen an und für sich für die Wahrscheinlichkeit, dass in den Lösungen verschiedenartige Molekularkomplexe enthalten sind.

Nehmen wir nun an, dass in den verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene Anzahl von Molekülen  $J_2$  zu Molekularkomplexen der Form  $(J_2)_n$  zusammentreten, so sind die bei den Molekulargewichtsbestimmungen gefundenen Werte  $J_2$  mit dieser Annahme sehr wohl zu vereinbaren. Es verhalten sich diese Komplexe dann entsprechend obigen Beobachtungen wie Molekularverbindungen, und die den Komplex bildenden Moleküle wirken additiv auf Gefrier- und Siedepunkt, kombiniert dagegen auf die Farbe ihrer Lösungen.

Die Annahme dieser nur aus Molekülen  $J_2$  gebildeten Molekularkomplexe ist auch aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich. Fasst man die eingangs<sup>1</sup> erwähnten Polyjodverbindungen als Molekularverbindungen auf, so sieht man, wie auch in diesen stets Moleküle  $J_2$  und nie einfache Atome, oder Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Jodatomen, als Komponenten enthalten sind.

Es würde sich dann also mit Hilfe der Gefrier- und Siedepunktmethoden ein Grössenunterschied der gelösten Moleküle bei den verschiedenen Jodlösungen überhaupt nicht nachweisen lassen. Wir haben auch keinen bestimmten Anhaltspunkt dafür, wie sich diese verschiedenen Komplexe unterscheiden. Nach Analogie der Farben dürfen wir allerdings vielleicht annehmen, dass die violetten Lösungen dieselben Moleküle, wie der Joddampf enthalten, während in den braunen der Molekularkomplex von komplizierterer Art, der Form  $(J_2)_n$ , wo  $n$  grösser als 1 ist, sein wird. Die Bildung dieser

<sup>1</sup> Siehe Seite 63.



verschiedenen Komplexe müssen wir in bedingenden Eigenschaften der Lösungsmittel suchen, für deren Einwirkung gerade die Jodmoleküle sehr empfänglich erscheinen.

Bei den braunen Lösungen kann die dissoziierende Kraft der Moleküle des Lösungsmittels die aggregierende der Jodmoleküle nicht weit überwinden, und diese sind nun so fest gebunden, daß selbst eine Temperaturerhöhung auf die oben angegebenen Grade nur gering merkbare Dissoziation zu stande zu bringen vermag. Anders verhalten sich die Lösungen der Zwischenfarben. Hier ist die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel der aggregierenden der gelösten Substanz ungefähr gleich, und die Molekularkomplexe befinden sich in einem gewissen labilen Zustande. Teilweise mögen sie schon zerfallen sein, und eine Temperatursteigerung wird diese Dissoziation viel leichter als in den braunen Lösungen vermehren. Die mittelfarbigen Jodlösungen werden beim Erwärmen ja auch in der That violett. Endlich in den violetten Lösungen befinden sich nur noch Moleküle  $J_2$ . Die dissoziierende Wirkung der Lösungsmittel kann hier nur durch starke Kältegrade aufgehoben werden.

Es entspricht diese Annahme verschieden großer Molekularkomplexe der von STENGER<sup>1</sup> vertretenen Anschauung, daß, wenn die Farbenunterschiede der Lösungen eines Körpers nicht der KUNDTschen Regel folgen, dieses seinen Grund in einer Verschiedenheit der Molekularaggregation, einer verschiedenen Größe des „physikalischen Moleküls“ habe.

Somit wäre es dann auch erklärt, warum die Jodlösungen der KUNDTschen Regel in Bezug auf Abhängigkeit der Farbe vom Brechungsvermögen der Lösungsmittel im allgemeinen nicht folgen. Daß im besonderen mit Änderung des Brechungs- und Dispersionsvermögens der Lösungsmittel eine gewisse Verschiebung der Absorptionsbande stattfindet, ist sehr wahrscheinlich, und hierdurch werden auch wohl die Zwischennüancen und kleinen Farbenunterschiede der Lösungen entstehen, wie sie z. B. in der Alkohol- und Fettsäurereihe beobachtet wurden. Die Grundfarbe aber dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach von dem bestimmten, in der Lösung enthaltenen Molekularkomplexe  $(J_2)_n$  bedingt sein.

<sup>1</sup> l. c.

*Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1894.

## Über die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse.

Von

EDGAR F. SMITH und PAUL HEYL.

BERZELIUS erwähnt in seinem Lehrbuch<sup>1</sup> die Verwendung von Quecksilberoxyd zur Fällung von Zink, Nickel und Kobalt, und VOLHARD<sup>2</sup> empfiehlt, daß Zinksulfid, wie es im gewöhnlichen Lauf der Analyse erhalten wird, in Salzsäure aufgelöst und dann, nach genügender Konzentrierung dieser Lösung, Quecksilberoxyd zugesetzt und das Verdampfen bis zur Trockne fortgesetzt werde. Durch Erhitzen des Rückstandes wird Quecksilberchlorid ausgetrieben und Zinkoxyd bleibt zurück. Dieses Verfahren hat bedeutende Vorteile. Es kürzt den gewöhnlichen Lauf der Analyse ab und vermeidet Fehlerquellen, welche möglicherweise durch das Niederschlagen des Zinks vermittelt kohlensaurer Alkalien entstehen könnten. VOLHARD erwähnt auch, daß die Methode vielleicht mit Vorteil auf andere Sulfide angewandt werden könne. Es ist dies ein Punkt, welchen wir zu lösen versuchten, und im nachfolgenden geben wir daher die Einzelheiten unserer Beobachtungen.

Das bei den Versuchen gebrauchte Quecksilberoxyd war nach der Vorschrift von VOLHARD<sup>3</sup> dargestellt.

Zink. Wir lösten zunächst nicht nur Schwefelzink, sondern auch gewogene Mengen reinen Zinkoxyds in Salzsäure auf und fügten, nach Konzentrierung der Flüssigkeit auf ein geringes Volumen, Quecksilberoxyd in genügendem Überschufs hinzu, um alle Flüssigkeit aufzunehmen, und verteilten es auch über die feuchten Wandungen des Tiegels. Die Verdampfung wurde dann bis zur Trockne fortgesetzt und der Rückstand 10 Minuten lang der Hitze einer gewöhnlichen Eisenplatte ausgesetzt, worauf er unter dem Rauchfang stark erhitzt wurde. Wir benutzten zu diesem Zwecke einen Platintiegel. Die Resultate waren wie folgt:

<sup>1</sup> 10, 139, 145.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 198, 331, 332.

<sup>3</sup> l. c.



Angewandtes ZnO:

0.2180 g  
0.2155 g  
0.1437 g

Gefundenes ZnO:

0.2179 g  
0.2156 g  
0.1441 g.

**Cadmium.** Um Cadmium quantitativ zu bestimmen, wird es entweder als Sulfid oder als Oxyd gewogen. Beim ersteren Verfahren ist ein grosser Zeitverbrauch unvermeidlich, und beim zweiten ist immer Gefahr vorhanden, durch Verflüchtigung Verluste herbeizuführen. Die elektrolytische Methode allein liefert zwar die besten Resultate, wird jedoch nicht häufig angewandt. Volumetrische Bestimmungsmethoden sind schwierig in der Ausführung. Es schien daher geraten, die Überführung des Chlorids in Oxyd vermittelt Quecksilberoxyd zu versuchen. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen reinen Cadmiumoxyds vermittelt Salzsäure in Porzellantiegeln gelöst, die Lösungen auf ein kleines Volumen eingedampft, und ein Überschuss von Quecksilberoxyd auf den Wandungen des Tiegels verteilt. Hierauf folgte das Verdampfen zur Trockne und Erhitzen:

Vorhandenes CdO:

0.3467 g

Gefundenes CdO:

0.3435 g

Der Unterschied war offenbar der Flüchtigkeit von Cadmiumchlorid zuzuschreiben. Bei der nächsten Bestimmung trugen wir Sorge, die Seiten des Tiegels ganz dicht mit Quecksilberoxyd zu belegen, und die Mischung vor dem endlichen Erhitzen auf einer Ofenplatte zu trocknen.

Angewandtes CdO:

0.1233 g

Gefundenes CdO:

0.1231 g

Statt des Porzellantiegels benutzten wir dann einen Platintiegel und bestimmten den Betrag an Cadmium in einer salzsauren Lösung desselben von bekanntem Gehalt.

Angewandtes Cadmium:

0.1522 g  
0.1218 g

Gefundenes Cadmium:

0.1516 g  
0.1224 g

MAX MUSPRATT<sup>1</sup> versuchte, diese Methode auf Cadmium anzuwenden. Er bemerkt darüber wie folgt: „Während die Methode für Zink befriedigend ist, hat sie sich für Cadmium als unnütz erwiesen × × × Chlorcadmium ist so flüchtig, dass es mit dem Quecksilberchlorid entweicht und die Resultate fallen zu niedrig aus.“

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Gebrauch von Queck-

<sup>1</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 211.

silberoxyd bei Cadmium mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist, als bei irgend einem der von uns untersuchten Metalle. Wenn jedoch die folgenden Vorsichtsmafsregeln genau eingehalten werden, so hat man nicht den geringsten Verlust durch die Verflüchtigung von Chlorcadmium zu befürchten. Man bediene sich eines Platintiegels. Ein Porzellantiegel hält bedeutende Mengen von Chlorcadmium an seinen Wandungen fest, während die Lösung eingedampft wird. Bei Verwendung eines Platintiegels dagegen zieht sich kaum etwas an den Wandungen des Gefäßes hinauf, sondern die ganze Menge von Chlorcadmium sammelt sich auf dem Boden des Tiegels an. Man verdampfe die Chlorcadmiumlösung zur Trockne, gleichgültig, ob sie freie Säure enthält oder nicht, und spritze die Wandungen des Tiegels mit gerade genug Wasser ab, um das Chlorcadmium zu lösen. Auch wende man einen genügenden Überschufs von Quecksilberoxyd an, um die ganze Lösung aufzunehmen und eine dicke Paste zu bilden, und streue das Oxyd gegen die feuchten Wandungen des Tiegels. Dann trockne man auf einer Ofenplatte und erhitze daselbst etwa 10 Minuten lang, bis Dämpfe von Quecksilberchlorid, welche durch den Überschufs von Oxyd zurückgehalten wurden, zu entweichen beginnen. Dann erhitze man zunächst bei sehr mäfsiger Wärme und lasse den Tiegel niemals schwach rotglühend werden, bis alle Quecksilberchloriddämpfe entwichen sind. Hierauf mag volle Rotglühhitze angewandt werden, da das Cadmiumoxyd dadurch nicht affiziert wird.

Mangan. Bei der Analyse wird Mangan gewöhnlich als Schwefelverbindung erhalten und meistens als Manganomanganioxyd gewogen. Die Überführung des Schwefelmangans in Oxyd kann leicht und genau durch Verwendung von Quecksilberoxyd ausgeführt werden, so dafs der Gebrauch von Alkalien und das anhaltende Waschen der Manganverbindung wegfällt, welche nur zu häufig noch Unreinlichkeiten zurückhält.

Die Versuche mit Mangan wurden alle in Plattingefäfsen ausgeführt.

Eine Lösung von Manganosulfat lieferte nach Fällen mit kohlensaurem Natron per 25 cem 0.2109 g  $Mn_3O_4$ . Andere Teile der Lösung wurden vermittelst Schwefelammonium niedergeschlagen und das erhaltene Schwefelmangan in Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft, um den Überschufs an Säure zu vertreiben, und der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst. Sodann wurden die Tiegelwandungen wie oben mit einem



Überschuß von Quecksilberoxyd möglichst vollständig bedeckt. Es hat sich herausgestellt, daß diese Vorsichtsmaßregel unbedingt notwendig ist bei Metallen, deren Chlorverbindungen so flüchtig sind, daß der an den Wandungen des Tiegels haftende Teil der Einwirkung des auf dem Boden des Gefäßes befindlichen Quecksilberoxyds entgehen könnte, wodurch auf diese Weise Verlust eintritt. Cadmium ist ein Metall dieser Art.

Nach Hinzufügung des Quecksilberoxyds in der angegebenen Weise ist es nur notwendig, streng an den bei der Behandlung von Cadmium angegebenen Vorsichtsmaßregeln festzuhalten. Es empfiehlt sich, das Manganoxyd bei voller Rotglut gut umzurühren.

Die nach dieser Methode erhaltenen Mengen von Manganoxyduloxyd waren per 25 ccm obiger  $\text{MnSO}_4$ -Lösung:

I. — 0.2106 g	III. — 0.2109 g
II. — 0.2100 g	IV. — 0.2112 g

Nickel. Der Gehalt einer salzsauren Nickellösung wurde so eingerichtet, daß dieselbe in 25 ccm 0.1269 g NiO enthielt. Mehrere Teile dieser Lösung wurden, nach Hinzugabe von Quecksilberoxyd, verdampft und das Nickeloxyd darin gefunden wie folgt:

I. — 0.1443 g	II. — 0.1444 g
---------------	----------------

Eine wiederholte Bestimmung des Nickeloxys in der ursprünglichen Lösung, durch Fällen mit Alkali, zeigte, daß das erste Resultat unrichtig war. In 10 ccm der Lösung wurden durch Niederschlag mit Sodalösung 0.0579 g NiO gefunden, während die Quecksilberoxymethode I — 0.0577 g und II — 0.0578 g gab. Diese Versuche mit Nickel wurden in Platingefäßen ausgeführt.

Das Schwefelnickel, wie es im Laufe der Analyse gefunden wird, muß, nach der Lösung in Königswasser, zur Trockne verdampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und dann gerade so behandelt werden wie oben angegeben ist.

Kobalt. Die Überführung von salzsaurem Kobalt in Oxyd durch Quecksilberoxyd ist eine vollständige, jedoch hat dieses Verfahren nur geringen praktischen Wert, weil es außerordentlich schwierig ist, ein Kobaltoxyd von genügend konstanter Zusammensetzung für die endliche Wägung zu erhalten. Das Kobaltoxyd, welches wir aus einer Lösung von bekannter Stärke, durch Niederschlagen mit Alkali, erhielten, wog 0.1860 g, während sein Gewicht bei Verwendung von Quecksilberoxyd I 0.1787 g und II 0.1803 g betrug. Das Metall wurde als Oxyd ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) gewogen, da wir annehmen, daß unter dem oxydierenden Einfluß des erhitzten Queck-

silberoxyds seine Überführung in diese Form vollständig genug sein würde, um eine Wägung zu erlauben. Die bei der Quecksilberoxydmethode erhaltenen Oxyde sind jedoch in keiner Weise konstanter in Zusammensetzung als die bei der Verwendung von Alkali erhaltenen.

Da wir dachten, daß möglicherweise das zweite Resultat (II=0.1803 g) wegen unvollständigen Austreibens des Quecksilbers zu hoch sein möchte, so wurde der Rückstand nochmals bei voller Rotglühhitze erwärmt; er verlor dabei an Gewicht und wog 0.1761 g. Bei nochmaligem Glühen (15 Minuten) bis auf schwache Rotglut nahm das Gewicht bis auf 0.1786 g zu.

Da diese Zahl dem Resultate von I (0.1787 g) sehr nahe kam, vermuteten wir, daß möglicherweise bei niedriger Rotglut ein bestimmtes wägbares Oxyd entstehe, und daher wurden diese Oxyde, welche nach der Quecksilberoxydmethode hergestellt waren, soweit als möglich aus dem Tiegel entfernt, gewogen und im Wasserstoffstrom erhitzt mit folgenden Resultaten:

Angewandtes Oxyd:		Gefundenes Kobalt:	
I. —	0.1259 g	I. —	0.0916 g
II. —	0.0630 g	II. —	0.0457 g
Berechnet für Kobalt in I:		Berechnet für Kobalt in II:	
CoO	0.0990 g		0.0496 g
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0928 g		0.0465 g
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0895 g		0.0448 g

Eine Prüfung dieser Zahlen zeigt, daß die Menge des gefundenen Kobalts in beiden Fällen zwischen den für die Oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theoretisch erforderlichen Mengen lag. Die Oxydmenge beim II. Versuch war zu klein, um eine zuverlässige Formel hieraus abzuleiten. Das Oxyd, welches einen dem in No. I gefundenen nächstkommenden Kobaltgehalt hat, ist Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; es verlangt das Verhältnis Co:O=1:1.333. Dieses Verhältnis ergab sich bei diesem Versuch wie 1:1.4. Im ganzen kann man sich also auf die Oxyde von Kobalt nicht verlassen, da verschiedene Temperaturbedingungen die Bildung verschiedener Oxyde veranlassen. Es mag möglich sein, bei niedriger Rotglut ein Oxyd von annähernd der Zusammensetzung Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> darzustellen, es besteht jedoch keine Sicherheit in dieser Beziehung. Es ist daher am besten, die Oxyde zu Metall zu reduzieren und in dieser Form zu wägen.

Wismut. Bei Trennungen wird dieses Metall häufig als Oxychlorid niedergeschlagen. Seine Überführung durch Quecksilberoxyd



ist von bedeutender Wichtigkeit in analytischer Beziehung. Wir versuchten zunächst, das Oxychlorid zu transponieren, indem wir es in Wasser mit Quecksilberoxyd zusammenbrachten, dann verdampften und den Rückstand erhitzten; jedoch sahen wir uns gezwungen, dieses Verfahren aufzugeben und lösten das niedergeschlagene Oxychlorid in einigen Tropfen Salzsäure, fügten genügend Quecksilberoxyd hinzu, um die Säure zu neutralisieren, und außerdem einen für die Reaktion genügenden Überschufs. Nach dem Verdampfen wurde wie beim Mangan verfahren. Sollte der Rückstand gelegentlich hier und da schwarze Flecken zeigen, so befeuchte man ihn mit Wasser und 1—2 Tropfen Salpetersäure. Nach dem Eintrocknen und abermaligem Glühen bei voller Rotglühhitze wäge man als Wismuttrioxyd. Bei dieser Operation sollen Porzellantiegel angewandt werden.

#### Resultate:

Gefundenes Wismut:

0.0941 g

0.0759 g

Angewandtes Wismut:

0.0945 g

0.0756 g

Da wir die obigen Methoden wiederholt mit zufriedenstellenden Resultaten anwandten, so möchten wir dieselben empfehlen, da sie unserer Meinung nach den Zeitfaktor bedeutend verringern, und weil außerdem durch die Einführung von reinem Quecksilberoxyd die Gelegenheit zur Beimischung von Unreinlichkeiten durch gewöhnliche Reagentien wesentlich verringert ist. Unter den Studierenden am hiesigen Laboratorium ist es eine gewöhnliche Operation, das Schwefelzink, wie es bei der Analyse von Zinkblende oder kiesel-saurem Zink erhalten wird, in oben beschriebener Weise in Oxyd überzuführen, und die Resultate waren stets zufriedenstellend.

PERSOZ und BERZELIUS benutzten Quecksilberoxyd zu Fällungen bei der Trennung von Metallen, und in der früher erwähnten Mit-  
teilung von VOLHARD erwähnt der Verfasser, daß es ihm gelungen sei, Eisenoxyd von Mangan mittelst Quecksilberoxyd zu trennen. Er hat jedoch keine Resultate angegeben, und wir haben uns daher erlaubt, diese Arbeit zu wiederholen. Es wurde eine Lösung von Eisenchlorid hergestellt durch Auflösen von Klavierdraht in Königswasser; 25 ccm dieser Lösung enthielten 0.1359 g Fe. Zu 25 ccm der  $\text{FeCl}_3$ -Lösung fügten wir 0.3 g Manganchlorür. Quecksilberoxyd wurde zu der kalten Mischung gegeben, das Eisenoxydhydrat sofort mittelst der Saugpumpe abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Quecksilberoxyd wieder niedergeschlagen.

Der zweite Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und dann in einem gewogenen Platintiegel geglüht.

VOLHARD giebt keine anderen Anweisungen in Bezug auf diese Trennung, als die folgenden: „Die verdünnte, neutrale Lösung der Chloride wurde mit Quecksilberoxyd behandelt.“ Wir verfahren bei unserer Arbeit auf folgende Weise: Man füge einen Überschufs des Fällungsmittels zu der verdünnten Lösung der gemischten Chloride, welche sich in einer ERLÉNMEYERSchen Flasche befinden. Eine Spur freier Säure ist in der Flüssigkeit vorhanden. Man schüttele die Flasche und füge, wenn, nach dem Absitzen des Niederschlages, die darüberstehende Flüssigkeit eine rötliche oder gelbe Färbung zeigt, mehr Quecksilberoxyd hinzu und fahre so fort, bis die Flüssigkeit farblos ist. Nach Auflösen des ersten Eisenniederschlages auf dem Filter in Salzsäure füge man allmählich Ammoniak hinzu, bis nahezu alle freie Säure neutralisiert ist, und wiederhole das Niederschlagen. Die von uns erhaltenen Filtrate erwiesen sich frei von Eisen.

Angew. Eisen:	Gef. Eisen:	Gleichzeitig vorh. $\text{MnCl}_2$ :
0.1359 g	0.1363 g	0.3 g
—	0.1356 g	—

Die Totalverdünnung bei diesen Bestimmungen betrug 150 ccm.

Es ist möglich, das Eisen, frei von Mangan und fertig zum Glühen, in 45 Minuten zu isolieren.

Bei einem Versuche, Berylliumoxyd in der gerade beschriebenen Weise zu fällen, fanden wir, daß, selbst unter den verschiedensten Bedingungen, das Filtrat stets jenes Element noch enthielt. Der Versuch daher, Eisen von Beryllerde zu trennen, erwies sich als erfolglos.

Uran wird aus seinen Chloridlösungen in der Kälte durch Quecksilberoxyd selbst bei 12stündiger Einwirkung nicht vollständig niedergeschlagen. Beim Verdampfen der Chloridlösung zur Trockne und Glühen blieb ein dunkelgrün gefärbtes Oxyd ( $\text{U}_3\text{O}_4$ ) zurück. Da diese Umwandlung in Oxyd eine vollständige ist, so erschien es uns möglich, auf diese Weise eine Trennung des Urans von den Alkalien zu bewerkstelligen. Unsere Bemühungen in dieser Richtung waren jedoch nicht erfolgreich. Das Nichtausfallen des Urans aus salzsaurer Lösung veranlaßte uns, die Trennung des Eisens von Uran in derselben Weise wie diejenige des Eisens von Mangan zu versuchen, die Resultate waren aber besonders unzufriedenstellend, da bis zu 85 % Uran mit dem Eisenoxyd niedergeschlagen wurden.



Die Trennung des Eisens von Nickel, welche auf dieselbe Weise wie mit Mangan ausgeführt wurde, gab ein annäherndes Resultat. Nickel ist anscheinend weniger reaktiv mit Quecksilberoxyd als Uran.

Gef. Eisen:

0.1372 g

Angew. Eisen:

0.1359 g

Vorhandenes Nickel:

0.1000 g

Wenn vornehmlich Schnelligkeit der Analyse ohne grofse Genauigkeit allein verlangt wird, so mag diese Art der Trennung als zufriedenstellend betrachtet werden.

Die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt wurde auf dieselbe, soeben mitgeteilte Weise ausgeführt. Die Resultate besaßen ungefähr denselben Grad von Genauigkeit.

VOLHARD erwähnt auch, daß Aluminium aus kalten, salzsauren Lösungen durch Quecksilberoxyd niedergeschlagen wird. Wir stellten deshalb eine Aluminiumlösung her, welche Chlorberyllium enthielt. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, wie bei der Trennung des Eisens von Aluminium angegeben, bemerkten wir, daß einerseits das Aluminium nicht vollständig niedergeschlagen wurde, und andererseits sehr beträchtliche Mengen von Beryll oxyd mit dem Thorerdehydrat zusammen ausgefallen waren.

Behandelt man salzsaures Lanthan in der Kälte mit Quecksilberoxyd, so fällt  $\frac{1}{5}$  des Lanthans als Hydroxyd aus; in heißen Lösungen wurden etwa 75% des gesamten Lanthans niedergeschlagen. Das Reagenz zeigte nahezu dieselben Resultate bei Behandlung von heißen oder kalten salzsauren Lösungen von Cerium.

Von BERZELIUS<sup>1</sup> wird erwähnt, daß Zink von Mangan getrennt werden kann, indem man Quecksilberoxyd zu der salzsauren Lösung beider Metalle giebt. Unsere Erfahrung in Bezug auf salzsaure Zinklösungen und Quecksilberoxyd ist kurz folgende: Die Fällung ist nur eine teilweise in kalten Lösungen; Hitze beschleunigt dieselbe und das Quecksilberoxyd wird anfangs deutlich weiß und dann schwarz. In einem Falle, da 0.2176 g Zinkoxyd vorhanden war, erhielten wir 0.0288 g. Dieser Versuch wurde jedoch in der Kälte ausgeführt. Bei einem zweiten Versuch und einer Temperatur von etwa 80° C. fanden wir statt 0.2176 g Zinkoxyd 0.2047 g. Wir können nicht einsehen, wie dieser Prozeß eine Trennung des Zinks von Mangan möglich machen kann, da letzteres ebenfalls durch Quecksilberoxyd aus warmen Lösungen seiner Salze ausgeschieden wird.

<sup>1</sup> *Lehrb. d. Chem.* 10, 145.

Ein Versuch, Chrom von den Alkalien auf diese Weise zu trennen, gab so unzufriedenstellende Resultate, daß die Einzelheiten hier weggelassen werden.

Fassen wir nun die Resultate in Bezug auf den Gebrauch von Quecksilberoxyd als Fällungsmittel zusammen, so läßt sich Eisen, Chrom und Aluminium (VOLHARD) vollständig aus kalten Lösungen niederschlagen, während Zink, Kobalt, Nickel, Uran, Beryllium, Cerium und Lanthan nur teilweise ausgefällt werden; ihre Fällung ist in heißen Lösungen vollständiger. Da in kalten Lösungen Spuren von Mangan niedergeschlagen werden können, so ist es immer rätlich, das Eisen doppelt zu fällen, um die Trennung von Mangan zu einer vollständigen und befriedigenden zu gestalten.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Im Anschluß an obige ausführlichen Mitteilungen über die Verwendungen des Quecksilberoxydes in der Analyse sei der Hinweis gestattet, daß sich in den aus dem Nachlasse von CLEMENS ZIMMERMANN durch GEORG ALIBEGOFF und GERHARD KRÜSS herausgegebenen Abhandlungen: „Untersuchungen über das Uran“, *Lieb. Ann.* 232, 273—324, und „Über die Atomgewichte des Kobalts und Nickels“ *Lieb. Ann.* 232, 324—347, ebenfalls eine Anzahl von wichtigen Beobachtungen über die analytische Verwendung des Quecksilberoxydes vorfinden.

G. KRÜSS.

*Universität von Pennsylvanien, im Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1894.



## Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd.

Von

HUGO SCHIFF.

In dieser Zeitschrift Bd. VI, Seite 384, besprechen SMITH und SARGENT die von TECLU (nicht JECLU) und früher von mir über die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf  $\text{WO}_3$  angestellten Versuche. Die Autoren geben allerdings an, daß TECLU die beiden Körper in geschlossenem Rohr erhitzt habe, aber der Satz:

„Als TECLU SCHIFFS Versuche wiederholte, erhielt er Phosphoroxychlorid und das Hexachlorid des Wolframs“, stellt doch die Sache so hin, als ob TECLU wirklich meine Versuche wiederholt und dabei von den meinen verschiedene Resultate erhalten habe.

SMITH und SERGENT haben übersehen, daß ich im Jahre 1879 (Lieb. Ann. 197, 185), gerade infolge von TECLUS Mitteilung, auf die besagte Reaktion zurückgekommen bin und gezeigt habe, daß unter den Bedingungen, unter welchen ich im Jahre 1857 gearbeitet habe — schwaches Erwärmen im offenen Gefäß —, fast nur Oxychloride und größtenteils Wolframdioxydichlorid  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  entstehen, während bei stärkerem Erhitzen (gegen  $200^\circ$  TECLU) unter Druck wenig Oxychlorid und fast nur Hexachlorid gebildet wird. Zuerst gebildete Oxychloride unterliegen dann nämlich der weiteren Einwirkung des Phosphorpentachlorids. Nach Versuchen, welche in geschlossenem Rohr mit Lösungen von  $\text{PCl}_5$  in Schwefelkohlenstoff unterhalb  $100^\circ$  angestellt wurden, scheint der Druck dabei mehr in Betracht zu kommen als die Temperatur. — Ich wollte hier auf den richtigen Sachverhalt umsomehr aufmerksam machen, als die betreffenden Arbeiten in dem im Jahre 1876 erschienenen 1. Heft von GMELIN, Ed. VI, Bd. II, Abt. 2, noch nicht enthalten sein konnten.

*Florenz, Juli 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1894.

## Über einen fluorfreien Humit.

Von

PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE.

Bei einer Untersuchung von Serpentinegesteinen aus dem Gebiete des Allalinhornes in der Schweiz, welche kürzlich von Herrn R. W. SCHÄFER im hiesigen geologisch-mineralogischen Institut durchgeführt wurde, fanden sich darin als Gemengteile ein braungelbes und ein farbloses Mineral, welche beide nach ihrem optischen Verhalten zu der Humitfamilie, und zwar das braune zu den monoklinen Gliedern derselben gehören mußten. Eine qualitative Prüfung des gewonnenen Materials ergab keinen Fluorgehalt, aber ziemlich viel Wasser. Dieser Umstand, sowie die ungewöhnliche Paragenesis liefs eine chemische Untersuchung als recht wünschenswert erscheinen, welche uns Herr ROSENBUSCH überliefs, und deren Resultate wir im nachstehenden mitteilen wollen.

Die Isolierung der erforderlichen Quantität<sup>1</sup> besorgte Herr SCHÄFER mit Benutzung von Scheideflüssigkeiten und eines Elektromagneten. Trotz aller angewandten Mühe liefsen sich die beiden Silikate nicht absolut rein erhalten, jedoch schienen die Beimengungen (vorwiegend aus Aktinolith mit sehr wenig Magneteisen bestehend) kaum den Betrag einiger weniger Prozente zu übersteigen.<sup>2</sup> Zur Ausführung der Analysen haben wir den früher bei der Untersuchung des Axinites mitgeteilten Gang benutzt.<sup>3</sup> In einer besonderen qualitativen Untersuchung des Mineralen wurde von uns die Gegenwart von Beryllerde aufgefunden. Um diese von dem vorhandenen Eisen (Thonerde war hier nicht zugegen) zu trennen, behandelten wir in dem einen Falle den gut ausgewaschenen Ammoniakniederschlag beider mit einem reichlichen Überschufs von Ammonkarbonat (1:4), fügten gleichzeitig etwas Schwefelammonium hinzu und erwärmten die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Eisensulfid wurde alsdann abfiltriert, mit warmem

<sup>1</sup> Das spez. Gew. der braunen Krystalle betrug 3.175, dasjenige der farblosen 3.160.

<sup>2</sup> Die physikalische Beschreibung der Mineralien wird später von H. SCHÄFER geliefert werden.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 6, 57.



Schwefelammonwasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Das die Beryllerde enthaltende Filtrat wurde in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Natriumhydrosulfat aufgeschmolzen. Nachdem die Schmelze in kaltem Wasser gelöst und durch Filtrierung von Kieselsäureverunreinigungen befreit worden war, fällten wir das Beryllium mit Ammoniak aus. In einem zweiten Falle lösten wir den Niederschlag von Eisen- und Berylliumhydroxyd in Salzsäure und fällten das Eisen nach Zusatz von überschüssiger Weinsäure mit Ammoniumsulfid. In dem Filtrate des Eisensulfürs bestimmten wir dann die Beryllerde durch Eintrocknen der Flüssigkeit in einer Platinschale, Glühen, Schmelzen des Rückstandes mit Mononatriumsulfat u. s. f. wie oben.<sup>1</sup>

Der Wassergehalt des Mineralen wurde im Bleioxyd-Kugelrohr<sup>2</sup> direkt bestimmt. Da viele Silikate mit Bleioxyd allein schwierig zusammenschmelzen, fanden wir es sehr vorteilhaft, demselben eine kleine Menge Kaliumdichromat (1 Teil auf 10 Teile PbO) zuzumischen. Mit Zuhilfenahme dieser Modifikation gelang uns die Austreibung des Wassers vollkommen.

Da wir das Mineral in einem reinen Zustande nicht erhalten konnten, so galt es vor allem, die Beimischungen der Kieselsäure genau für sich zu analysieren. Der bei der Zersetzung des höchst feinen Mineralpulvers mit starker Salzsäure erhaltene unlösliche Teil enthielt außer der Kieselsäure den durch diese Säure nicht aufschließbaren Amphibol. Der gewogene Rückstand wurde nun mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt und der unflüchtige Rest<sup>3</sup> quantitativ analysiert. Da der Aktinolith durchschnittlich 50% Kieselsäure enthält, wurde das verdoppelte Gewicht der ermittelten Oxyde, annähernd dem Gewichte der Beimengung entsprechend, von dem Gesamtbetrage der Kieselsäure in Abrechnung gebracht. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, unternahmen wir eine Bestimmung der Gesamtkieselsäure durch Aufschmelzen der braunen Krystalle<sup>4</sup> mit Kaliumkarbonat. Hierbei fanden wir 38.50% Kiesel-

<sup>1</sup> Das Beryllium wurde auch durch mikroskopische Reaktionen sicher identifiziert (R.).

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 6, 168.

<sup>3</sup> Wegen der Bildung von Magnesiumsulfat unterblieb eine besondere Wägung desselben.

<sup>4</sup> Unter gleichzeitiger Prüfung auf einen etwaigen Fluorgehalt derselben, aber mit negativem Resultat.

säure; bei ihrer Berechnung aus der Analyse durch Aufschliessung mit Salzsäure beträgt sie 38.44%.

### Analysen.

I. Weisses Material. — 0.5175 g Substanz gaben = 0.2013 g  $\text{SiO}_2$ , welche 0.0138 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0.0087 g  $\text{MgO}$  enthielt, also 0.1563 g  $\text{SiO}_2$  und 0.0450 g Aktinolith; ferner 0.0199 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.0083 g  $\text{BeO}$ ; 0.0321 g  $\text{CaO}$ ; 0.0042 g  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ; 0.6587 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.0050 g  $\text{NaCl}$ .

Wasserbestimmung. — 0.3582 g gaben = 0.0096 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Braunes Material. — 0.7631 g lieferten = 0.3130 g  $\text{SiO}_2$ , welche 0.0117 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0.0069 g  $\text{MgO}$  enthielt, also aus 0.2758 g  $\text{SiO}_2$  und 0.0372 g Aktinolith bestand; ferner 0.0461 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.0077 g  $\text{BeO}$ ; 0.0057 g  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ; 0.0008 g  $\text{CaO}$ ; 1.0266 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.0048 g  $\text{NaCl}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung. — 0.4686 g Substanz gaben = 0.0149 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

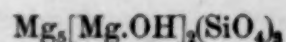
Gesamtkieselsäurebestimmung (Aufschliessung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). — 0.4686 g Substanz gaben = 0.2099 g  $\text{SiO}_2$ .

	I. Weisses Mineral		II. Braunes Mineral			
$\text{SiO}_2$	30.20	33.03	36.14	37.80	Si	0.6305 — 0.6305 g Si
FeO	3.46	3.78	5.44	5.70	Fe	0.0793
BeO	1.60	1.75	1.01	1.06	Be	0.0420
CaO	6.40	7.00	0.10	0.10	Ca	0.0017
MnO	0.73	0.80	0.72	0.76	Mn	0.0108
MgO	45.86	50.16	48.60	50.88	Mg	1.2720
$\text{Na}_2\text{O}$	0.50	0.55	0.34	0.36	$\text{Na}_2$	0.0063
$\text{H}_2\text{O}$	2.68	2.93	3.18	3.34	OH	0.3720 — 0.3720 g OH
Gangart	8.70	—	4.89	—	O	2.4346 — 2.4346 g O
	100.13	100.00	100.42	100.00		

Die vielen Prozente an Aktinolith, welche die Analyse des hlefarbigen Minerals ergab, steht leider einer genauen Berechnung seiner Formel hinderlich im Wege, die nach obigen Zahlen  $\text{Mg}_7(\text{Mg.OH})_2\text{Si}_3\text{O}_{15}$  sein würde. In dem braunen, etwas reineren Mineral hingegen findet man die Verhältnisse

$\text{R}_2$	OH	Si	O
3.52	0.93	1.56	6.09
7	2	3	12,

woraus sich die Formel



ableiten läßt.



Nach einer Anzahl neuester Analysen des Humits durch PEN-FIELD und HOWE<sup>1</sup> besitzt dieses fluorhaltige Mineral die Zusammensetzung  $\text{Mg}_5[\text{Mg.F.}(\text{OH})]_2(\text{SiO}_4)_3$ . Darnach wäre also das von uns untersuchte Silikat ein Humit, in welchem das Fluor vollständig durch Hydroxyl ersetzt ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Zeitschr. Krystallogr.* 23, 78.

<sup>2</sup> Cfr. *Diese Zeitschr.* 6, 168, 321 und *Amer. Journ. Sc.* (1894) 47, 387.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juli 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1894.

## Versuche mit den Oxyden von Columbium<sup>1</sup> und Tantal.

Von

EDGAR F. SMITH und PHILIP MAAS.

Ganz reiner Columbit wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt, die resultierende Schmelze mit Wasser ausgekocht und die gemischten Säuren mit Schwefelammonium behandelt, um Wolfram, Molybdän, Zinn etc. zu entfernen. Das vorhandene Schwefeleisen wurde dann mittels verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, der nach dieser Behandlung gebliebene Rückstand in Fluorwasserstoffsäure gelöst und genügend Fluorkalium hinzugesetzt, um die Doppelfluoride von Kalium mit Columbium und Tantal zu bilden. Die Methode von MARIGNAC wurde genau befolgt, um die Trennung der Doppelsalze herbeizuführen. Nachdem die Salze unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln rein erhalten waren, zersetzten wir dieselben mit Schwefelsäure zur Darstellung der entsprechenden Oxyde. Dieselben wurden nacheinander vorläufigen Versuchen unterworfen, und die dabei erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand dieser Mitteilungen.

Columbiumoxyd, bei 100 bis 110° getrocknet, wurde in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre eingeführt und einer hohen Hitze ausgesetzt, während gleichzeitig ein anhaltender Strom von Salzsäuregas über dasselbe geleitet wurde. Ein weifses Sublimat erschien an den Seiten der Röhre jenseits des Schiffchens. Obgleich es nicht leicht flüchtig war, konnte es dennoch von einem Punkt zum anderen getrieben werden. Seine Menge war niemals sehr grofs, nahm jedoch beständig zu mit fortschreitender Reaktion. Portionen des Sublimates wurden nach dem Stehen über Schwefelsäure analysiert.

Verwandte Substanz:	Columbiumoxyd:	Cb	Cl
0.0532 g	0.0424 g	55.93 %	9.54 %
0.0896 „	0.0696 „	54.46 „	10.09 „

Das Verfahren bei der Analyse bestand einfach darin, das Material mit Wasser zu kochen, bis das Filtrat aufhörte, auf Chlor zu reagieren. Der unlösliche Teil wurde getrocknet, geglüht, und als  $\text{Cb}_2\text{O}_5$  gewogen. In dem Filtrat wurde das Chlor auf die übliche Weise bestimmt.

<sup>1</sup> Niob. *Die Red.*



Da das zu den Versuchen benutzte Columbiumoxyd bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur getrocknet war, so wurde ein Teil des starkgeglühten Oxydes der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt. Das Produkt gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

Verwandte Substanz:	Columbiumoxyd:	Cb	Cl
0.0548 g	0.0442 g	56.55 %	10.05 %
0.0393 „	0.0312 „	55.67 „	—

Die Übereinstimmung dieser Resultate mit den früher erhaltenen zeigt zum wenigsten eine Beständigkeit in der Zusammensetzung und führt zu der Formel:  $3\text{H}_2\text{O}.\text{Cb}_2\text{O}_4.\text{HCl}$ , welche unsere Verbindung als ein Chlorhydroxylderivat kennzeichnen würde.

Gasförmige Bromwasserstoffsäure, welche anstatt Salzsäuregas angewandt wurde, veranlasste ebenfalls die Bildung eines flüchtigen Produktes, welches in der That leichter sublimiert werden konnte, als das Chlorderivat. Es war gelblichrot. Gleichzeitig bildete sich eine rote, ölige Flüssigkeit. Die erhaltenen analytischen Resultate ergaben, daß das Sublimat ein Hydroxybromid war, dessen Formel derjenigen des soeben beschriebenen Chlorderivats sehr nahe kommt.

Diese Flüchtigkeit der Columbiumsäure ist interessant, wenn sie auch nicht so charakteristisch ist wie die der Molybdänsäure und Vanadinsäure.

Es läßt sich kaum erwarten, daß die Methode der Verflüchtigung für quantitative Zwecke auch hier Verwendung finden wird, sie könnte sich jedoch nützlich erweisen bei der Reinigung von Verbindungen, in welchen Columbium spurenweise zugegen ist, wie z. B. in Wolframsäure. Molybdänsäure kann auf dieselbe Weise von letzterer getrennt werden.

Wird Tantaloxyd unter gleichen Bedingungen der Einwirkung von Salzsäuregas oder gasförmiger Bromwasserstoffsäure ausgesetzt, so ändert es sich nicht.

Beim Erhitzen von Columbiumoxyd mit metallischem Magnesium, im Verhältnis von 1 Teil Columbiumoxyd zu 5 Teilen Magnesiummetall, trat bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine energische Reaktion ein, wobei sich ein bläulich-schwarz gefärbtes Produkt bildete. Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das gebildete Magnesiumoxyd und etwa unverändert gebliebenes Magnesium aufzulösen. Das blauschwarze Material erwies sich als unlöslich in allen Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoffsäure.

Es wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet, und dann analysiert. Bei vorsichtigem Erhitzen des schwarzen Materiales wurde es weiß und sein Gewicht nahm zu.

I. — 0.0751 g schwarzer Substanz gaben 0.0850 g Columbiumoxyd, oder eine Gewichtszunahme von 0.0099 g, welche einer Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen äquivalent ist und der Berechnung nach eine Zunahme von 0.0101 g darstellen sollte.

II. — 0.0754 g schwarzer Substanz wogen nach dem Glühen 0.0852 g. Die Gewichtszunahme war also 0.0098 g. Die berechnete Zunahme für zwei Sauerstoffatome würde 0.0102 g betragen.

III. — 0.1633 g schwarzes Oxyd verbrannten zu 0.1855 g Columbiumoxyd, welches eine Gewichtszunahme von 0.0222 g anzeigt, während die Theorie 0.0221 g verlangt.

Das bläulich-schwarze Produkt war daher sehr wahrscheinlich das Trioxyd,  $\text{Cb}_2\text{O}_3$ , dessen Existenz bisher noch nicht nachgewiesen wurde.

Tantaloxyd und metallisches Magnesium wurden zusammen in einer Röhre von böhmischem Glase, in dem Verhältnis von 1 Teil des ersteren zu 5 Teilen des letzteren, erhitzt. Bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur trat eine heftige Reaktion ein, welche einige Minuten lang anhielt. Nach Abkühlen des Produktes wurde es mit verdünnter Salzsäure behandelt, um alles Magnesium und Magnesiumoxyd zu entfernen, ferner mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure, ohne daß jedoch das erhaltene Produkt davon angegriffen worden wäre. Nach dem Trocknen wurden Teile des bräunlich-schwarzen Materials in Porzellantiegeln abgewogen und geglüht.

I. — 0.0313 g Material gaben 0.0320 g weißes Tantaloxyd, daher eine Zunahme von 0.0007 g, welche der theoretischen Aufnahme von einem Sauerstoffatom nahe kommt.

II. — 0.0995 g Substanz verbrannten zu 0.1025 g Tantaloxyd, mit einer Zunahme von 0.0030 g, statt der theoretischen Zahl: 0.0037 g.

Diese Resultate beweisen, daß das bräunlich-schwarze Produkt  $\text{Ta}_2\text{O}_4$  war.

Dieses schwarze Oxyd gab nach Einwirkung von Chlor unter Erwärmen ein weißes Sublimat, welches sehr flüchtig war und sich mit Wasser leicht zersetzte. Es enthielt 18.5% Chlor.

Erhitzte man Tantaloxyd, gemischt mit Aluminiumpulver, in einer Röhre von böhmischem Glas, so trat bei niedriger Temperatur Reaktion ein, und die ganze Masse geriet ins Glühen. Wir nahmen an, daß das schwarze Produkt das Tetroxyd von Tantal sei; die



Analyse zeigte aber die Gegenwart von Aluminium im Betrage von 6.86% bis 10.42%. Hiernach scheint dieses fragliche Produkt ein Gemisch gewesen zu sein.

Tantaloxyd und Zink gaben kein bestimmtes Produkt, wenn sie zusammen erhitzt wurden, und in der That trat augenscheinlich in diesem Falle keine Reduktion ein.

Das beim Erhitzen eines Gemisches von Tantaloxyd und Magnesiumpulver im Wasserstoffstrome erhaltene Produkt war bräunlich-schwarz von Farbe und enthielt 3.50% Magnesium.

Wir haben bedeutende Quantitäten von Columbit erhalten und haben die Absicht, das Studium der Oxyde von Tantal und Columbium in Zukunft weiter zu verfolgen.

*Universität von Pennsylvanien, Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1894.

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Die Methode von KOHLRAUSCH in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissoziierter Stoffe**, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 231—246.)

Auf Stoffe vom Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Salzsäure in Alkohol lässt sich die Methode von KOHLRAUSCH unter gewissen Kautelen noch anwenden. Bei schwächer dissoziierten Säuren, wie Essigsäure, Monochloressigsäure, Bernsteinsäure,  $\beta$ -Resorcyssäure in Alkohol erhält man keine brauchbaren Resultate mehr. Hofmann.

**Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissoziierter Stoffe**, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 247—271.)

Die Methode beruht auf der Messung der Stromstärke. Diese ist beim Einschalten einer Flüssigkeitszelle in den Kreis gleich  $\frac{E-e}{w+o}$ ;  $e$  die elektromotorische Kraft der Polarisierung,  $o$  Widerstand der eingeschalteten Flüssigkeit,  $w$  der des übrigen Schließungskreises. Schaltet man  $n$  Elemente hintereinander, so wird  $i' = \frac{nE-e'}{nw+o+l}$ ,  $w$  der Widerstand des einzelnen Elementes,  $l$  der des übrigen Schließungskreises. Hier verschwindet nun der Einfluss der Polarisierung umsomehr, je größer  $n$  gewählt wird, während  $i'$  wächst. Es ist daher auch die Möglichkeit gegeben, größere Widerstände, und in viel weiteren Grenzen als bisher, auf Grund der Messung von Stromstärken zu bestimmen. Während die KOHLRAUSCHsche Methode für gutleitende Flüssigkeiten (wässrige Lösungen) anwendbar ist, ist die vorliegende gerade für schlecht leitende Lösungen (alkoholische etc.) am geeignetsten. Hofmann.

**Über reines Wasser**, von F. KOHLRAUSCH und AD. HEYDWEILER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 317—330.)

Über diese interessante Untersuchung wurde im wesentlichen schon nach dem Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. zu Berlin in *Dieser Zeitschr.* 6, 416 berichtet. Hinzuzufügen ist, dass das Leitvermögen des reinsten Wassers, das bei  $18^\circ = 0.040 \cdot 10^{-10}$  gefunden wurde, bei Berührung mit Luft außerordentlich steigt. Bei längerem Stromschluss nimmt das Leitungsvermögen gegen 100% zu, wohl infolge der Bildung elektrolytischer Zersetzungsprodukte an den Elektroden, welche durch den Strom in die Flüssigkeit getrieben werden. Das beispiellos starke Anwachsen des relativen Temperaturkoeffizienten, wenn das Leitvermögen sich dem Werte 0.04 nähert, lässt vermuten, dass man dem wahren Werte sehr nahe gekommen ist. Hofmann.

**Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen**, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1379—1385.)

III. Dichten dieser Lösungen und Diskussion der Resultate; vergl. hierzu *Diese Zeitschr.* 6, 195 R., 329 R.



**Zur Dissoziationstheorie der Lösungen**, von A. SCHLAMP. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 272—285.)

**Über die Lösungstension von Metallen**, von H. C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 346—360.)

**Über Salzbildung in alkoholischer Lösung**, von Ch. M. VAN DEVENTER und ERNST COHEN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 124—128.)

**Untersuchungen über fraktionierte Fällungen**, von THEODOR PAUL. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 105—123.)

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Dissoziationstheorie werden die Gleichgewichtszustände berechnet, die sich ergeben bei der fraktionierten Fällung einer und zweier organischer Säuren aus der Lösung ihrer Natriumsalze durch  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure. Aus den entwickelten Gleichungen läßt sich die Menge der ausgefällten Säure und, wenn zwei Säuren von einander zu trennen sind, die Menge Salzsäure berechnen, welche die möglichst vollkommene Trennung derselben gestattet. Ist z. B. ein Gemenge von 0.6200 g o-Jodbenzoesäure und 0.3400 g p-Toluylsäure zu trennen, so löst man in 50.00 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natronlauge und setzt 26.80 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure hinzu, filtriert die ausgeschiedene reine p-Toluylsäure = 0.2845 g ab und setzt noch 23.20 ccm Salzsäure und 1.6 ccm  $H_2O$  zu, dann fallen 0.4669 g reine o-Jodbenzoesäure aus.

Hofmann.

**Die Methode der fraktionierten Destillation, dargestellt durch Untersuchung des Kerosens**, von J. ALFRED WANKLYN und W. J. COOPER. (*Phil. Mag.* [5] 37, 495—499.)

Zahlreiche, durch sorgfältige fraktionierte Destillation von Kerosen erhaltene Kohlenwasserstoffproben ergaben Dampfdichten, nach welchen in den einzelnen Fraktionen das Molekül um 7 ( $=\frac{1}{2}CH_2$ ), und nicht um 14 ( $=CH_2$ ) steigt; demnach wäre das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes 6 und nicht 12. (cf. *Diese Zeitschr.* 6, 335 R.)

Morah.

**Die Zähigkeit von Flüssigkeiten**, von OWEN GLYNNE JONES. (*Phil. Mag.* [5] 37, 451—462.)

**Methode zur Ermittlung des Brechungsindex einer Flüssigkeit, auch bei nichthomogenen Flüssigkeiten anwendbar**, von T. H. LITTLEWOOD. (*Phil. Mag.* [5] 37, 467—470.)

**Über die Bezeichnung des Drehungsvermögens aktiver Körper**, von H. LANDOLT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1362—1364.)

Verfasser legt allen Fachgenossen ans Herz, um jedes mögliche Mißverständnis auszuschließen, bei Beschreibung optisch aktiver Substanzen an dem Biotischen Ausdruck  $[\alpha]_D$  (oder einer anderen FRAUNHOFERSchen Linie) festzuhalten, das Wort „Drehungsvermögen“ ganz zu vermeiden und nur von „beobachtetem Drehungswinkel“, oder „spezifischer Drehung“ zu sprechen. Morah.

**Über Spektren des Sauerstoffes bei hohen Temperaturen und ein Verfahren, Gase mittels Elektrizität zu erhitzen**, von J. JANSSEN. (*Compt rend.* 118, 757—760.)

Beschreibung eines für spektroskopische Untersuchungen geeigneten Apparates zur Erhitzung gespannter Gase mittels einer durch den Strom zum Glühen gebrachten Spirale.

Friedheim.

**Über die Spektren des Sauerstoffes bei hohen Temperaturen,** von J. JANSSEN. (*Comp. rend.* 118, 1007—1009.)

Sauerstoff wurde in einem 10 m langen, an den Enden durch Glasscheiben fest verschlossenen Rohr bis auf 300° erhitzt. Dabei nimmt zwar die Durchsichtigkeit desselben zu, das Spektrum wird heller und nach Rot verlängert, jedoch tritt keine Veränderung der Banden und Streifen ein. Auch bei 100 Atmosphären Druck und bei 800—900° ist das letztere der Fall. *Friedheim.*

**Über einige Fluoreszenzerscheinungen,** von EDGAR BUCKINGHAM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 14, 129—148.)

Die Fluoreszenz kann ebenso wie die Lichtbrechung, Farbe und Drehung der Polarisationssebene der Materie im Ionenzustand zukommen.

**Ein Universalsensitometer,** von J. SCHEINER. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 201—206.)

Der Apparat giebt die Empfindlichkeit der photographischen Platten in Bezug auf eine als Norm angenommene Größe in Zahlen an und kann noch verwendet werden zur Bestimmung 1. des Verhaltens der Mitteltöne zu den stärksten und schwächsten Tönen bei verschiedenen Platten, 2. der Beziehungen zwischen der Expositionszeit und der Lichtintensität, 3. des Einflusses der verschiedenen Entwicklungsarten auf die Kraft der Bilder, 4. der chemischen Intensitäten verschiedener Lichtquellen. Zu beziehen ist der Apparat mit ausführlicher Gebrauchsanweisung von Mechaniker TÖPPER in Potsdam. *Hofmann.*

**Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen,** von S. SURAWICZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 1306—1316.)

Die an zahlreichen Beispielen vorgenommene vergleichende Betrachtung ergibt, daß die wasserfreien Verbindungen meistens einem Krystallsysteme von höherer Symmetrie als die wasserhaltigen angehören. Die Hydratisierung bedingt demnach eine Verminderung der krystallographischen Symmetrie, und demgemäß auch eine Änderung der thermischen, optischen und anderer chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Verminderung des spezifischen Gewichtes und der Härte, größeres spezifisches Volum u. a. *Moraht.*

**Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, IX,** von J. W. RETGERS. XXIII. **Über den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit.** (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 1—34.)

Bei den ein- und zweiatomigen Körpern herrscht, wie schon früher ausgesprochen (P. GROTH, *Molekularbeschaffenheit der Krystalle*) sowohl das reguläre als das hexagonale (rhomboedrische) System vor. Bei den dreiatomigen tritt das hexagonale schon in den Hintergrund und wird von dem rhombischen ersetzt. Das reguläre herrscht jedoch noch immer vor.

Bei den vier- und fünfatomigen Körpern bleibt das hexagonale System stark herrschend, während das reguläre stark zurücktritt. Das quadratische und triklin sind die deutlich am wenigsten bevorzugten Systeme. Das rhombische tritt immer kräftiger auf. Je größer die Atomzahl wird, um so stärker herrscht dieses zusammen mit dem monoklinen als die fast ausschließlich bevorzugten Systeme vor. Hemiedrie, resp. Tetartoedrie haben keinen Einfluß. Bei den chemisch einfachen Körpern kommen sowohl die holoedrischen, als fast alle hemiedrischen und tetartoedrischen Abteilungen vor. Auf das Gesagte fußend, macht nun Verf. gegen die Gruppeneinteilung der



Mineralien, wie sie jetzt allgemein angenommen ist, verschiedene Einwände. Z. B. ist PbS mit Cu<sub>2</sub>S und Ag<sub>2</sub>S nicht in eine isodimorphe Gruppe zu stellen, da gut krystallisierte isomorphe Mischungen des PbS mit den genannten Sulfiden fehlen und für PbS als zweiatomige Verbindung ohne weiteres das reguläre System zu erwarten ist.

Ebensowenig ist es Folge der Isomorphie, daß HgS und CuS beide hexagonal auftreten. Die Zinkblende- und Wurtzitgruppe sollte geteilt werden A. in die Sulfide der Metalle der Zinkblendegruppe, B. in die Arsenide und Antimonide der Metalle der Zinkgruppe, da z. B. NiS und NiAs als zweiatomige Verbindungen hexagonal sein sollen, ohne darum isomorph zu sein. Ähnliches folgt für die Pyritgruppe. Der Einfluß der geringen Atomzahl erstreckt sich aber nur auf die Krystallform (Symmetrie) und nicht auf die Mischfähigkeit. Herr F. RINNE hat nun (*Jahrb. Mineral.* 1, 1—55) auf die merkwürdigen krystallographischen Übereinstimmungen zwischen Metallen und ihren Oxyden, Sulfiden, Halogeniden etc. aufmerksam gemacht; doch sind nach dem Verf. diese Beziehungen nicht als Fälle der Morphotropie zu betrachten, sondern die Übereinstimmung ist lediglich die der chemisch einfachen Verbindungen überhaupt.

Hofmann.

**Über die Isomorphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten, Jodaten zweiwertiger Elemente,** von H. TRAUBE. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 131—138.)

**Das Grundgesetz der Krystallographie,** von E. V. FEDOROW. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 99—113.)

**Mitteilungen zur Kenntnis regulär krystallisierender Salze,** von LUDW. WULFF. (*Sitzungsber. Akad. Berl.* [1894] 20, 387—393.)

Größere klare Krystalle von Chlorkalium erhält man aus Lösungen, welche sich durch langsame Auflösung von Carnallit gebildet haben.

Weinschenk.

## Anorganische Chemie.

**Zur Frage über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd,** von EM. SCHÖNE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1233—1235.)

SCHÖNE hält gegenüber ILOSVAY VON NAGY ILOVA (*Diese Zeitschr.* 6, 421 Ref.) das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd oder analoger Hyperoxyde organischer Radikale, vielleicht auch des Hyperoxydes des Kohlensäureradikals (vergl. BACH, *Diese Zeitschr.* 6, 333 Ref.), nicht aber des Stickstoffperoxydes N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in der Atmosphäre für erwiesen.

Moraht.

**Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen,** von E. SCHÖNE. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 20—37.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 196, 333 und 7, 49.

**Über die Herkunft des Wasserstoffsperoxydes in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen,** von A. BACH.

(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 101—106.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 333.

Walden.

**Über stickstoffwasserstoffsäures Baryum**, von BERTHELOT und MATIGNON.  
(*Ann. Chim. Phys.* [1894], [7] 2, 144.)

Für die Lösungswärme von stickstoffwasserstoffsäurem Baryum erhalten Verf. den Wert:  $\text{BaN}_3 = 221 \text{ g} : -7,8 \text{ Cal.}$ , für die Neutralisationswärme bei der Bildung des Körpers die Gleichung:

$2 \text{ N}_3\text{H}$  (verdünnt) +  $\text{BaO}$  (gelöst) =  $\text{N}_3\text{Ba}$  (gelöst) +  $\text{H}_2\text{O} : + 20 \text{ Cal.}$  *Rosenheim.*

**Untersuchungen über die Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen**, von H. LESCOEUR. VII. Mitteilung. (*Ann. Chim. Phys.* [1894], [7] 2, 78—117.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 1, 383; 3, 473) untersucht Verf. den Verlauf der Dissoziation folgender Halogenverbindungen bei verschiedenen Temperaturen: Chloride des Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Eisenoxydes, Eisenoxydules, Kupferoxydes und -oxydules; Bromide des Baryums, Magnesiums, Cadmiums, Zinks, Mangans, Eisenoxydes und -oxydules; Jodide des Natriums, Lithiums, Baryums, Mangans, Eisenoxydules. *Rosenheim.*

**Einige Bemerkungen über basische Aluminiumsulfate**, von W. C. FERGUSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 153.)

**Über das Atomgewicht des Thalliums**, von CH. LEPIERRE. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 423—424.)

Verf. verteidigt seine Atomgewichtsbestimmung des Thalliums (*Diese Zeitschr.* 4, 316) gegenüber einer Kritik von CLARKE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* [1894], 16, Märzheft). *Rosenheim.*

**Die Einwirkung von Aluminium auf Kohlenstoff und seine Verbindungen**, von L. FRANK. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 441—446.)

In Fortsetzung seiner früheren, gemeinsam mit A. RUSSEL ausgeführten Versuche (*Diese Zeitschr.* 6, 334, 337) über die Reduktionswirkung von Aluminiumpulver findet Verf., daß jenes Metall mit Kohlensäure, bzw. Kohlenoxyd nach den Gleichungen:  $3\text{CO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ , bzw.  $3\text{CO} + 2\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  reagiere. Mit den Karbonaten der Alkalien vollzieht sich die Umsetzung:  $\text{R}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ), wobei sich in allen Fällen die freien Alkalimetalle bildeten. Das von WINKLER durch Einwirkung von Magnesium auf Potasche erhaltene Kaliumkarbid wurde nicht erhalten. Eine Verbindung von Aluminium mit Kohlenstoff konnte rein nicht dargestellt werden, doch liefs die Entwicklung von Acetylen bei der Zersetzung aller Reaktionsprodukte mit Salzsäure auf das Vorhandensein eines Aluminiumkarbides schließen.

**Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle**, von GIRAUD. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 389—391.)

In Ergänzung der Mitteilung von VERNEUIL über denselben Gegenstand (*Diese Zeitschr.* 6, 336 Ref.) bemerkt Verf., daß bei der untersuchten Reaktion in großer Menge Pyromellithsäure (Benzoltetrakarbonsäure 1, 2, 4, 5) neben der von VERNEUIL nachgewiesenen Mellithsäure sich bilde. *Rosenheim.*

**Über Tetrajod-, Tetrabrom- und Tetrachlorkohlenstoff**, von ROBINEAU und ROLLIN. (*Mon. scient.* [1894], [4] 8, 341—342.)

Durch Einwirkung von konzentrierter Natriumhypochloritlösung auf eine mit Soda versetzte Lösung von Aceton und Jodkalium erhalten Verf. eine gute Ausbeute von Tetrajodkohlenstoff. Analog wird durch Einwirkung von Hypobromid auf alkalische Acetonlösung neben Bromoform Tetrabromkohlenstoff und von Hypochlorid auf Acetonlösung Tetrachlorkohlenstoff erhalten. *Rosenheim.*



**Über die Natur des Stickstoffes**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 69, 207.)

Betrachtungen über die Entstehung unserer Atmosphäre: dieselbe bestand nach PHIPSON zunächst aus reinem Stickstoff, wurde dann infolge vulkanischer Ausbrüche mit Kohlensäure (nicht Sauerstoff) gemengt, wodurch vegetabilisches Leben möglich ward. Die immer steigende Sauerstoffproduktion der Pflanzen ermöglichte ein stets regeres animalisches Leben (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 311 R., 487 R.).  
*Moraht.*

**Über eine Anomalie, welcher man bei Dichtigkeitsbestimmungen von Stickstoff begegnet**, von LORD RAYLEIGH. (*Chem. News* 69, 231—232.)

Stickstoff verschiedenen chemischen Ursprungs erwies sich als um etwa  $\frac{1}{3}$  % leichter als der atmosphärische Stickstoff.  
*Moraht.*

**Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin**, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1347.)

BRÜHL hält gegenüber LOBRY DE BRUYN (*Diese Zeitschr.* 6, 425 R.) aufrecht, daß sich nach seinem Verfahren (*Diese Zeitschr.* 6, 76 R.) leicht Hunderte von Grammen Hydroxylamin gewinnen lassen.  
*Moraht.*

**Über Phosphorpentoxyd**, von H. BILTZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1257—1264.)

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phosphorpentoxyd entsteht ein rotes Suboxyd,  $P_4O_6$ , oder eine Doppelverbindung desselben mit Ammoniak, welche letzteres nur locker gebunden enthält. Ferner entsteht das gleiche Suboxyd beim Erhitzen des käuflichen Phosphorpentoxydes in Luft,  $CO_2$ , H oder O, wenn auch in geringerer Ausbeute; auch bildet es sich bei Einwirkung von heißem Wasserdampf oder wenig Wasser oder Natronlauge auf Phosphorpentoxyd, wobei teilweise Zersetzung zu Phosphorwasserstoff, oder freiem Phosphor eintrat. Beide Modifikationen des Phosphorpentoxydes, die leicht flüchtige, sowie die schwer flüchtige lieferten mit Ammoniak obiges Suboxyd, zu dessen Bildung indes Wärme nötig ist, da die Reaktion in einer Kältemischung ausbleibt. Die Ursache für die Bildung des roten Suboxydes aus käuflichem Phosphorpentoxyd ist wahrscheinlich in der Anwesenheit von  $P_4O_6$ , oder anderer niederer Oxyde im letzteren zu erblicken, da über glühenden Platinschwamm im Sauerstoffstrom sublimiertes Phosphorpentoxyd die Reaktion nicht mehr liefert.  
*Moraht.*

**Dimethylarsin**, von ARTHUR W. PALMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1378—1379.)

Durch Reduktion von Kakodylchlorid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht Dimethylarsin  $(CH_3)_2AsH$ , eine farblose, bewegliche, luftentzündliche Flüssigkeit mit Kakodylgeruch vom Siedepunkt  $36-37^\circ$  unkorrt.  
*Moraht.*

**Über die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels**, von J. BRUNHES und J. DUSSY. (*Compt. rend.* 118, 1045—1046.)

Es wird die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen unter Anwendung der POISEUILLESchen Gesetze bestimmt und ermittelt, daß, vom Schmelzpunkt an gerechnet, die Zähigkeit bis zu  $156-157^\circ$  abnimmt, von da ab aber so enorm steigt, daß bereits bei  $162^\circ$  durch eine 1 mm weite Röhre bei 700 mm Quecksilberdruck überhaupt kein Durchfluß mehr stattfindet.  
*Friedheim.*

**Zur Kenntnis der Amidosulfonsäure**, von C. PAAL und F. KRETSCHMER.  
(Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1241—1247.)

Aus dieser Arbeit sei hervorgehoben: Das Silbersalz der Amidosulfonsäure (nach RASCHIG aus schwefliger Säure und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt) wurde gewonnen durch Sättigen einer konzentrierten, wässerigen Lösung der Säure mit Silberkarbonat und Fällen des wasserlöslichen Salzes durch überschüssigen Alkohol; es bildet weisse, glänzende, lichtbeständige, durch Hitze zersetzliche Nadeln. Das Kupfersalz entsteht durch Digerieren der wässerigen Säure mit Kupferhydroxyd in der Wärme und Einengen, und bildet kleine, blaue Nadeln. Das Bleisalz, analog aus wässriger Säure und Bleikarbonat dargestellt, wird durch Alkohol als farbloses Öl gefällt, und krystallisiert in kurzen, wärmezersetzlichen Nadeln. *Morah.*

**Wirkung von Chlor bei Gegenwart von  $H_2SO_4$** , von C. H. DARLING. (Chem. News 69, 232.)

Eine Reihe von organischen und anorganischen Körpern wurden, entweder in konz.  $H_2SO_4$  gelöst, oder damit bedeckt, bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung von Chlor (Brom, Jod) ausgesetzt, und zwar von anorganischen Stoffen:

Substanz	Wärmegrad bis	Resultat
Zn durch Cl	etwa 100° C.	unverändert.
Sb „ Cl	„ 150°	„
Hg „ Cl	kalt	etwas chloriert.
Hg „ J	„ 250°	keine Einwirkung bis zum Sieden der $H_2SO_4$ , wobei sich ein Doppelsulfat bildete.
Gelber P „ Cl	kalt	ziemlich stark chloriert.
Roter P „ Cl	kalt	langsam verbraucht. <i>Morah.</i>

**Über die Beständigkeit wässriger Sublimatlösungen**, von E. BURCKER.  
(Compt. rend. 118, 1345—1347.)

Gewöhnliches Wasser bewirkt sofortige Zersetzung, die durch Luft und Licht gefördert wird, bei Abschlufs derselben aber aufhört. Mit destilliertem  $H_2O$  hergestellte Lösungen sind selbst an Licht und Luft beständig. (Es sind dieses wohlbekannte Erscheinungen, die zur Benutzung des Natriumquecksilberchlorides, anstatt des Sublimates für antiseptische Zwecke führten. D. Ref.) *Friedheim.*

**Über das Einwirkungsprodukt von Quecksilberchlorid auf metallisches Silber**, von CHAPMAN JONES. (Journ. Soc. Chem. Ind. [1893], 12, 983—988.)

Bei Behandlung einer photographischen Platte mit Quecksilberchloridlösung wird das metallische Silber in eine weisse Substanz übergeführt, die bisher allgemein für ein Gemisch von Silberchlorid und Quecksilberchlorür gehalten wurde. Verf. stellte nun grössere Mengen dieser Substanz durch Behandlung von reduziertem Silber und festem Sublimat mit wenig Wasser dar und trennte das Produkt durch ein Schlammverfahren von unverändertem Silber und Sublimat. Die Zusammensetzung des Körpers entsprach der Formel  $AgHgCl_2$ . Sein spezifisches Gewicht, sowie die Umsetzungen mit  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $KCN$  und  $Na_2SO_3$ , die eingehend studiert werden, sprechen dafür, daß hier eine chemische Verbindung vorliege, während andere Reagentien, wie z. B. Ferrooxalate so einwirken, als ob eine mechanische Mischung der Chloride vorliege. *Rosenheim.*



**Über das Verhalten des Natriumsuperoxydes gegen Jod und Bleioxyd,**  
 von M. HOEHNEL. (*Arch. Pharm.* 232, 222—225.)

Erhitzt man 4 Teile Jod mit 10 Teilen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in einem Porzellantiegel, so daß dieser nur an einem Punkte zum Glühen kommt, so setzt sich das Glühen von selbst durch die ganze Masse fort. Das Produkt ist nach dem Auswaschen mit Wasser  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ . Reines Bleioxyd mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit so viel  $\text{Na}_2\text{O}_2$  versetzt, daß die Mischung nach weiterem Zusatz von etwas Wasser rein weiß erscheint, liefert  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man wäscht zunächst mit 50%igem Alkohol, dann mit 95%igem aus. Durch Wasser entsteht schließlich  $\text{PbO}_2$ . Zum Aufschließen von Pyrit wird dieser mit der 6fachen Menge  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und derselben Menge wasserfreier Soda gemischt und 15 Min. erhitzt. Die Überführung in Sulfat ist vollkommen (cf. *Journ. Chem. Soc.* 1, 1079—1083). Vergl. hierzu *Diese Zeitschr.* 6, 436 R. und 3, 193—194. Hofmann.

**Über einen eigentümlichen Fall einer Metallaussfällung,** von J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 424—426.)

Durch chemisch reines, metallisches Blei werden aus Bleinitratlösungen bei langem Stehen in der Kälte Krystalle von reinem Blei ausgefällt, die sich auf dem eingeführten Metall absetzen. Die Bleinitratlösungen färben sich infolge Bildung eines löslichen Bleinitrites gelb; außerdem scheidet sich ein weißes, basisches Bleinitrat ab, in das, nach sehr langem Stehen, auch die abgeschiedenen Bleikrystalle übergehen. Verf. weiß für diese eigentümliche Ausfällung eines Metalles durch sich selbst keine Erklärung; elektrische Einwirkungen sind ausgeschlossen, da das verwendete Metall chemisch rein war. Aus Bleiacetatlösung wurde eine entsprechende Ausfällung nicht erhalten; vielmehr blieb das eingeführte Blei wochenlang blank. Rosenheim.

**Über das Kupferbromid,** von PAUL SABATIER. (*Compt. rend.* 118, 980—983.)

Schwarze Krystalle von  $\text{CuBr}_2$  werden aus wässerigen Lösungen des Salzes, die verdünnt bläulich, dann smaragdgrün, schließlich bei starker Konzentration rotbraun sind, erhalten. Bei niedriger Temperatur entsteht manchmal flaschengrünes  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches sich bereits über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das braunschwarze Anhydrid verwandelt. Beide Verbindungen zerfließen an der Luft, das Anhydrid ist in absolutem Alkohol mit dunkelrotgelber Farbe löslich. Auf Zusatz von  $\text{HBr}$  zeigt wenig  $\text{CuBr}_2$ -Lösung eine prachtvolle Purpurfarbe der Lösung, welche Reaktion zum Nachweise des Cu verwendet wird. Friedheim.

**Über bromwasserstoffsäures Kupferbromid und rotes Kupferkaliumbromid,** von PAUL SABATIER. (*Compt. rend.* 118, 1260—1263.)

Das bromwasserstoffsäure Kupferbromid wird durch Einleiten von  $\text{HBr}$  in eine konzentrierte Lösung des Bromides erhalten. Hierbei fällt zunächst jenes unverändert aus, die erkaltete Lösung ergiebt schwarze, unbeständige Krystalle von  $3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (vielleicht von  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). — Das oben erwähnte Doppelsalz wird in klinorhombischen, zerfließlichen Lamellen durch Verdunsten eines Gemisches der Komponenten neben viel unverändertem  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{KBr}$  erhalten. Friedheim.

**Beitrag zur Kenntnis der wasserfreien und krystallisierten Fluorverbindungen,** von C. POULENC. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 5—77.)

Zusammenstellung der im Laufe der letzten Jahre in den *Compt. rend.* vom Verf. veröffentlichten Arbeiten. Dieselben sind referiert *Diese Zeitschr.* 1, 467; 2, 112, 472; 3, 389; 4, 154, 472; 5, 245; 6, 198. Rosenheim.

**Über Quecksilber enthaltende Goldkrystalle**, von TH. WILM. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 656—664.)

Über diesen Gegenstand wurde vor einem Jahre in *Dieser Zeitschr.* 4, 325—334 eingehend berichtet. Walden.

**Über zusammengesetzte Metallbasen**, von N. KURNAKOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 693—746.)

Ansichten über die Natur der zusammengesetzten Basen. Verf. unternimmt in vorliegender Studie eine kritische Sichtung der gegenwärtigen Ansichten über die Konstitution der zusammengesetzten Metallbasen; zuerst diskutiert er folgende vier Umstände: 1. Zusammensetzung und Beständigkeit der Ammoniak-Metallbasen; 2. Veränderungen der chemischen Funktionen des Metalles und der an dasselbe gebundenen Säurereste bei der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak (oder Wasser); 3. Isomerieerscheinungen; 4. Wechselbeziehung zwischen den Hydraten und den Metall-Ammoniaksalzen. Als dann geht der Verf. über zur Kritik der herrschenden Hypothesen, die er in folgende drei Gruppen gliedert: I. Theorie des fünfatomigen Stickstoffes oder die Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen (GRAHAM, HOFMANN, BOEDECKER, BLUMSTRAND, CLEVE, JÖRGENSEN); II. Annahme einer Mehrwertigkeit der Halogene etc. in den komplexen Salzen (ARMSTRONG, REYCHLER); Theorie der chemischen Formen (FLAWITZKI); III. Hypothese über die höchsten Typen der Metallverbindungen (MENDELEJEW); WERNERS Ansichten. Die Theorien der I. Gruppe geben eine befriedigende Erklärung von dem Prozeß der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak und von dem Verlust der basischen Eigenschaften des letzteren, sowie von der Veränderung der Funktionen der sauren Reste in ihrer Abhängigkeit von der angenommenen Gruppierung des Ammoniaks in der Molekel; — ihre schwachen Seiten sind: a) die Erklärung der Isomerieerscheinungen, b) die kettenförmige Bindung der  $\text{NH}_3$ -Moleküle unter einander; c) die Unbestimmtheit der Angaben über die Menge des  $\text{NH}_3$ , die von dem Metallsalz gebunden werden kann. Anläßlich der Theorien der II. Gruppe nimmt Verf. — unter Hinweis auf die Verbindungen des Methyl- und Äthyläthers mit Halogenen, Säuren und Salzen und im Einklang mit den Anschauungen von FRIEDEL, WURTZ, JÖRGENSEN, REYCHLER, MENDELEJEW — an, daß der Sauerstoff vierwertig, der Stickstoff fünfwertig auftritt, desgleichen wird für die Halogene und Säurereste (nach BLUMSTRAND und FLAWITZKI) eine höhere Wertigkeit zugegeben. Von den Theorien der III. Gruppe wird hervorgehoben, daß dieselben, im Gegensatz zu den vorhergehenden Anschauungen, auch der Natur des in den Metallammoniumverbindungen befindlichen Metalles besondere Aufmerksamkeit widmen, indem z. B. die Zahl der sich anlagernden  $\text{NH}_3$ -Moleküle, sowie die Festigkeit, mit welcher dieselben gehalten werden, in unmittelbarer Abhängigkeit von den Eigenschaften des Metalles, bzw. von seiner Stellung im periodischen System abhängt. Um zu prüfen, ob die Eigenschaften der Metalle in den verschiedenen Metallammoniakbasen unverändert bleiben, hat der Verf. die folgenden Salze auf ihre Refraktion in wässriger Lösung für Licht der Na-, Li- und Tl-Linien untersucht:



	$p$	$t^0$	$d \frac{t^0}{4^0}$	$\mu_{Li}$	$\mu_{Na}$	$\mu_{Ti}$	Mol.- Gew.	$\frac{\mu_{Na}-1}{d}$	$\frac{(\mu_{Na}-1)M}{d}$
$PtCl_2 \cdot 4NH_3$	7.166	19.1°	1.05095	1.33993	1.34217	1.34519	334	0.22183	74.1
$K_2PtCl_4$	13.375	17.2°	1.11225	1.34770	1.35021	—	415	0.19389	80.5
$Na_2PtCl_6$	29.123	18.8°	1.28259	1.38749	1.39085	—	454	0.23465	106.5
$PtCl_2(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$	2.712	19.1°	1.01753	1.33417	1.33651	1.33848	458	0.23024	105.4

Wird die Molekularrefraktion des Chlores = 10.7, die des  $NH_3$  = 9.0 (freies  $NH_3$ ) oder 10.2 (in anorganischen Salzen), die des  $NO_3$  = 14.25 gesetzt, so ist die Molekularrefraktion des Platins die folgende:

für  $PtCl_2 \cdot 4NH_3$  : 11.9 oder 16.7,  
 „  $PtCl_2(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$  : 16.1 „ 21.0,  
 „  $PtCl_4K_2$  : 24.7,  
 „  $PtCl_6K_2$  : 36.7.

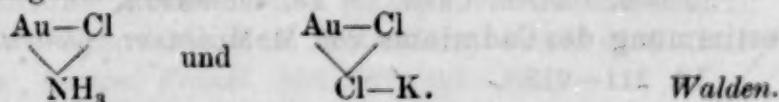
Alle Thatsachen zusammengenommen führen zu der Auffassung, daß die Verwandtschaften des Metallatoms in Bezug auf die basischen und sauren Körper von einander verschieden sind.

An der Theorie von WERNER setzt der Verf. aus, daß sie uns keinerlei genügende Erklärung der Ursachen giebt, warum das Wasser,  $NH_3$  u. a. so verschiedene Eigenschaften in den zusammengesetzten Verbindungen zeigen, ferner gebe sie keine bestimmte Erklärung über die Bindungsverhältnisse von  $NH_3$  und  $H_2O$  in den komplexen Radikalen; als besonderes Verdienst der WERNERSchen Theorie wird die Einführung stereochemischer Betrachtungen in den Fällen der Isomerie der zusammengesetzten Metallbasen betont. Dagegen wird hingewiesen, daß die Einreihung der Gesamtzahl der komplexen Salze in zwei Klassen weniger glücklich sei, indem eine große Zahl von Salzen existiere, die ganz anderen Typen angehören. Zum Schluß giebt der Verf. folgende Formulierungen für die Salze  $MCl.a$ ,  $MCl.2a$ ,  $MCl.3a$  u. s. w.:

$M-a-Cl$ ,  $M \begin{array}{c} \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \end{array} Cl$ ,  $M \begin{array}{c} \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \\ \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \end{array} Cl$  u. s. w., bzw. als noch wahrscheinlichere

Schemata:  $M \begin{array}{c} \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \end{array} Cl$ ,  $M \begin{array}{c} \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \\ \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \end{array} Cl$ ,  $M \begin{array}{c} \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \\ \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \\ \diagup a \diagdown \\ \diagdown a \diagup \end{array} Cl$ ; — dieselben zeigen, daß jedes

$NH_3$ -Molekül in eine unmittelbare Bindung mit dem Metall und Halogen tritt. Verf. weist noch darauf hin, daß die Konstitution der Doppelsalze ganz analog den Metallammoniaksalzen ausgedrückt werden kann, so z. B. für  $AuCl \cdot NH_3$  und  $AuCl \cdot KCl$  durch folgende Bilder:



## Analytische und Angewandte Chemie.

**Über Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Analyse,** von  
OSKAR KASSNER. (*Arch. Pharm.* 232, 226—240.)

Uranyl nitrat giebt mit Natriumsuperoxyd zunächst einen Niederschlag, der sich bei weiterer Einwirkung mit gelber Farbe löst. Alkohol fällt hieraus Natriumperuranat  $\text{Na}_4\text{U}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$  (*Fairley. Chem. Soc.* 1, 187). Wird die gelbe Lösung vor dem Zusatz von Alkohol kurze Zeit erwärmt, so färbt sie sich weinrot. Alkohol scheidet alsdann FAIRLEYS gemischtes  $\text{U}_2\text{O}_8 < \frac{\text{UO}_2}{\text{Na}_2}$  ab. Die Trennung von Chrom, Eisen und Mangan läßt sich mit Natriumsuperoxyd sehr gut ausführen, indem durch dieses die Chromoxydsalze in wässriger Lösung in Natriumchromat übergeführt werden, während Eisen als Oxyd, Mangan als Superoxyd ungelöst bleiben. Ferrieyankalium wird durch Natriumsuperoxyd glatt zu Ferrocyanalium reduziert und dieses kann alsdann mit Permanganat titriert werden. Aus Kobaltnitratlösung wird Kobaltioxyd gefällt, aus Nickelsulfatlösung jedoch Nickelhydroxydul. Quecksilber-, Silber- und Goldsalze werden zu den Metallen reduziert. Platinchlorid allein giebt  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ . Setzt man jedoch zuvor die entsprechende Menge Silbernitrat zu, so scheidet sich ein Gemisch von  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{AgCl}$  und  $\text{AgCl}$  aus, während  $\text{PtCl}_4$  in Lösung geht. Beide Platinverbindungen werden durch Natriumsuperoxyd zu Platin reduziert.

Ähnlich verhält sich Palladium. Gefälltes Antimonsulfid wird rasch zu schwefelsaurem und antimonsaurem Natron oxydiert. Letzteres scheidet sich bei längerem Kochen und nachträglichem Verdünnen mit Alkohol völlig ab. Zinnsulfür und Zinnsulfid, ebenso Arsensulfid werden zu den Natronsalzen der entsprechenden Säuren oxydiert. Zur Trennung von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$  oder  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  schlemmt man diese in Wasser auf und giebt Natriumsuperoxyd zu, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure keinen gefärbten Niederschlag mehr giebt. Die Probe giebt man selbstredend zurück. Man dampft dann in einem Silbertiegel ein und schmilzt. Hierauf wird mit Wasser + Alkohol aufgenommen und aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die Zinnsäure gefällt. Arsen wird mit Magnesiagemisch aus dem Filtrat abgeschieden. Schließlich erhielt Verf. aus Wismuthhydroxyd in Wasser angerührt mit Natriumsuperoxyd Wismutsäure, doch fehlt eine diesbezügliche Analyse.

Hofmann.

**Nachweis von Ammoniak durch NESSLERS Reagens,** von L. L. DE KONINCK.  
(*Chem. News* 69, 220—222.)

Quecksilberchlorid reagiert mit Ammoniak sowohl in alkoholischer, wie in wässriger Lösung, doch ist die Reaktion beträchtlich weniger empfindlich, als die gewöhnliche NESSLERSche Probe.

Moraht.

**Bestimmung des Quecksilbers in Gegenwart von Jod,** von M. FRANÇOIS.  
(*Journ. Pharm. Chim.* [5] 29, 493—497.)

Hofmann.

**Bestimmung des Cadmiums** von M. MUSPRATT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 211—213.)

Verf. erhielt bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle, sowohl aus cyankali- oder ammonoxalathaltiger, wie aus schwefelsaurer Lösung gute Resultate, die mit der ROSESchen Methode, Bestimmung als Schwefelcadmium, übereinstimmen. Weniger befriedigend war die Fällung durch Natriumkarbonat,



da sich hierbei beim Glühen des Filters offenbar etwas Cadmiumoxydul  $Cd_2O$  bildete, das erst durch Glühen im Sauerstoffstrom in Oxyd zurückgeführt werden konnte. Beim Erhitzen auf dem Gebläse traten offenbar infolge von Verflüchtigung geringe Verluste auf. *Rosenheim.*

**Über das Potential des Wasserstoffes und einiger Metalle,** von B. NEUMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 193—230.)

Vom anorganischen Standpunkte aus betrachtet ist der Vergleich der Salzlösungen gegen mit Wasserstoff beladenes Platin von hohem Interesse. Abgeschieden werden als Metalle: Au, Pd, Ag, Hg, Cu, Sb, Bi, As, während Pb, Ni, Co, Fe, Ti, Cd, Sn, Zn, Al, Mg, Mn-Salze nicht zersetzt werden. *Hofmann.*

**Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang,** von G. NEUMANN. (*Monatsh. Chem.* 15, 53—54.)

Der mit Baryumkarbonat entstandene Niederschlag, welcher Aluminium, Eisen und Chrom enthält, wird mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, abermals filtriert, eventuell konzentriert und dann mit  $NH_3$  überschichtet. Bei Anwesenheit von Aluminium tritt eine weisse Zone auf. Diese Modifikation des Verfahrens von CLASSEN dürfte auch dem Anfänger den sicheren Nachweis der Thonerde ermöglichen. *Hofmann.*

**Über die Trennung von Chlor und Brom,** von R. ENGEL. (*Compt. rend.* 118, 1263—1265.)

Ammoniumpersulfat zersetzt Bromide, nicht Chloride, unter Entwicklung des Halogens: 1—2 g des Gemenges wird in 150—200 ccm  $H_2O$  gelöst, mit 3—5 g des Persulfates versetzt und unter Durchleiten von Luft bei 70—80° das Brom abgetrieben. Dasselbe wird in  $SO_2$  absorbiert und gewichtsanalytisch bestimmt, nicht, nach Auffangen in KJ, titrimetrisch, weil das Persulfat O, der KJ gleichfalls zersetzt, abgibt. Jodide werden durch das Persulfat in der Kälte zersetzt, während Bromide hierbei keine Veränderung erfahren. *Friedheim.*

**Über den Nachweis der Bromwasserstoffsäure,** von A. VILLIERS und M. FAYOLLE. (*Compt. rend.* 118, 1265—1268.)

Um in einem Gemenge von Bromid und Jodid auch eventuell Spuren des ersteren nachweisen zu können, wird das Jod durch  $FeCl_3$  freigemacht und in der Wärme fortgetrieben, der Rückstand zur Fällung des Eisens mit KOH versetzt und das Filtrat mit Chlorwasser und  $CS_2$  wie üblich geprüft. *Friedheim.*

**Über die quantitative Bestimmung des Jodes,** von A. VILLIERS und M. FAYOLLE. (*Compt. rend.* 118, 1332—1335.)

Die Jodidlösung wird mit  $FeCl_3$  versetzt, das freigemachte Jod mit  $CS_2$  in einem geeigneten Apparat wiederholt ausgeschüttelt, bis dasselbe sich nicht mehr färbt, und mit Thiosulfat titriert. Chloride und Bromide hindern nicht. (DUFLOS' Methode, nur statt Destillation das bekannte Ausschütteln!) *Friedheim.*

**Notiz über PEMBERTONS Methode der Phosphorsäurebestimmung im Vergleich mit den amtlichen Methoden,** von Wm. C. DAY und A. P. BRYANT. (*Journ. Frankl. Inst.* 307, 394—395.)

Abermalige analytische Bestätigung dafür, dass PEMBERTONS Methode der Phosphorsäurebestimmung (vgl. diese Zeitschr. 5, 492 R.) gegenüber den amtlichen Methoden bei gleicher Genauigkeit den Vorzug grosser Zeit- und Arbeitsersparnis besitzt (vgl. Diese Zeitschr. 6, 343, 344 R.). *Moraht.*

**Bestimmung der Salpetersäure im Wasser als Stickstoffdioxyd** von A. BARILLÉ. (*Bull. Soc. Chim.* [1894] [3] 11, 434—436.)

Beschreibung einer Salpetersäurebestimmung in verschiedenen Trinkwässern mit Hilfe des Nitrometers. Rosenheim.

**Über den Wert und die Wirksamkeit organischer Stickstoffe in stickstoffhaltigen Superphosphaten**, von M. ULLMANN. (*Chem. Ind.* [1894] 17, 53—57.)

**Die Salpeterfrage**, von H. POLAKOWSKY. (*Chem. Ind.* [1894] 17, 86—88.)

**Volumetrische Bestimmung der Salpetersäure**, von D. MONNIER und H. AURIOL. (*Arch. sc. phys. nat. Genève* [1894] 31, 352—358.)

Die Methode beruht auf der Reduktion von Nitraten in saurer Lösung durch Natriumamalgam zu Ammoniak. Ein Natriumamalgam von bestimmtem Gehalt giebt unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen stets dasselbe Volumen Wasserstoff. Der durch Reduktion von  $N_2O_5$  entstehende Wasserstoffverlust entspricht genau der Menge vorhandener Salpetersäure. Aus der Differenz der einmal durch Natriumamalgam allein entwickelten Wasserstoffmenge und dann der bei Gegenwart einer gewogenen Menge des Nitrates entstandenen, läßt sich also direkt der Salpetersäuregehalt berechnen. Die Arbeitsmethode ist nur mit Beihilfe der im Original einzusehenden Abbildung des Apparates verständlich zu machen. Rosenheim.

**Bestimmung der Stärke von Schwefelsäure**, von H. DROOP RICHMOND. (*Chem. News* 69, 236.)

Verf. ermittelt das genaue spezifische Gewicht verschieden konzentrierter Schwefelsäurelösungen und giebt nach seinen Resultaten der PICKERINGSchen Dichtigkeitstabelle für Schwefelsäure gegenüber der von LUNGE und ISLER den Vorzug. Moraht.

**Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes**, von C. BACH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 291—292.)

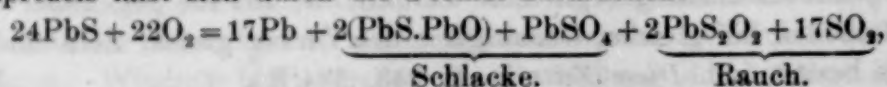
Beschreibung eines einfacheren, selbst zusammenstellbaren Apparates zur gasvolumetrischen Wertbestimmung des Zinkstaubes nach FR. MEYER (vgl. *Diese Zeitschr.* 6, 443 R.) Rosenheim.

**Zur volumetrischen Bleibestimmung**, von H. H. ALEXANDER. (*Öster. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 47, 199—206.)

Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies aus heißer Bleiacetatlösung durch eine titrierte Lösung von molybdänsaurem Ammon unter Benutzung einer wässerigen Tanninlösung als Indikator, mit der ein Überschuß des Molybdates bei Tupfproben eine intensive Gelbfärbung ergiebt. Das Blei wird vorher als Sulfat abgeschieden und nach Lösung in Ammoniumacetat in der Siedehitze titriert. (Referat aus *Scientific Quarterly*. 1893.) Vergl. hierzu *Diese Zeitschr.* 6, 81, 6, 205, 6, 206 R. Rosenheim.

**Die Metallurgie des Bleies**, von J. B. HANNAY (Auszug). (*Chem. News* 69, 195.)

Die Reaktion zwischen  $PbS$  und  $PbSO_4$  in der Hitze verläuft nicht nach der Gleichung  $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ , sondern  $2PbS + 2PbSO_4 = 2SO_2 + Pb + 2PbO + PbS_2O_3$ ; letztere Verbindung ist flüchtig und bildet den „Bleirauch“. Bleischlacke entsteht infolge von Bildung der Molekularverbindung  $PbS.PbO$ . Der Bleiprozess läßt sich durch die Formel ausdrücken:





welche die beste Ausbeute repräsentiert (66% Pb, 12% Schlacke und 6% Rauch). Durch gesteigerte Luftzufuhr kann die Bildung des flüchtigen Oxy-sulfids ( $2\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbS}_2\text{O}_2$ ) vermieden und die Ausbeute gesteigert werden:  $2\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$ . Moraht.

**Über den MAC ARTHUR-TORREST-Prozess**, von ALBANO BRAND. (*Sitzungsb. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbebl. Berlin* [1894], 202—211.)

**Modifikation des Eisenchloriddestillationsverfahrens zur Bestimmung des Arsens im Kupfer**, von F. PLATTEN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 324—326.)

Verf. kocht das durch Destillation mit Eisenchlorid aus Kupfer übergetriebene und durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelarsen ca. 1—2 Stunden mit Wasser, wobei es ganz in arsenige Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden soll. Die gelöste arsenige Säure wird mit Jod titriert. Die angeführten Kontrollanalysen sprechen für die Richtigkeit der Methode. Rosenheim.

**Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles. Die Kohlenstoffbestimmung**, von L. SCHNEIDER. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 241—244.)

Die quantitativen Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffes im Eisen durch direkte Verbrennung des Untersuchungsmaterials im Sauerstoffstrom haben alle den Übelstand, daß zur Einleitung der Verbrennung außerordentlich hohe Temperaturen erforderlich sind und daß man im Porzellanrohr arbeiten muß, wobei man den Prozeß nicht verfolgen kann. Verf. setzt die Entzündungstemperatur dadurch herab, daß er das gepulverte Material im Porzellanschiffchen mit einer Mischung von 3 Teilen Bleipulver und einem Teil Kupferpulver mengt. Im Sauerstoffstrom beginnt alsbald eine lebhafte Verbrennung der zugesetzten Metalle, die auch das beigemengte Eisen zur Entzündung bringt. Die entstehenden Oxyde wirken überdies noch oxydierend auf das Eisen ein. Die Verbrennung kann im Glasrohr ausgeführt werden und nimmt ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden in Anspruch. Rosenheim.

**Über die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor im Eisen und Stahl**, von H. Freiherr JÜPTNER v. JONSTORFF. (*Öster. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 47, 208—212.)

**Über SIEMENS-MARTIN-Stahl**, von SERGIUS KERN. (*Chem. News* 69, 195—196.)

**Gold Moiré-Métallique**, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 69, 210.)

**Notiz über die Kupferminen von Singhbhoom in Indien**, von H. HARRIS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1893] 12, 988.)

In Singhbhoom, Chota-Nagpore in Bengalen, finden sich reiche Kupferlager, in denen das Erz in Glimmerschiefer, Chloritschiefer und Speckstein vorkommt. Die Zusammensetzung einer Probe war die folgende:

Cu	Fe	SiO <sub>2</sub>	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CuO	MgO	Ni+Co	Ag	H <sub>2</sub> O
15.50	26.25	21.00	21.50	2.06	3.25	3.50	2.00	1.20	0.004	1.35

Rosenheim.

**Über einige dreifache Legierungen. VIII. Teil. Legierungen, welche Aluminium, Cadmium und Zinn, Aluminium, Antimon und Blei, oder Aluminium, Antimon und Wismut enthalten**, von C. R. ALDER WRIGHT. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 130—139.)

Fortsetzung der früheren Untersuchung (*Diese Zeitschr.* 4, 472 R.) unter Benutzung oben angeführter Metalle mit gleichen Resultaten. Moraht.

**Wassergas in Amerika**, von F. BREDEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 292 bis 293.)

**Wassergas in Amerika**, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 231.)

**Darstellung von Aluminiumsulfid**, von FR. GRUY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 290—291.)

Aluminiumsulfid eignet sich sehr gut zur elektrolytischen Reindarstellung von Aluminium. Da jedoch die Reaktion  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}$ , die im kleinen gut ausführbar ist, für den Großbetrieb nicht geeignet ist, schlägt Verf. vor, Thon mit Schwefelsäure aufzuschließen, das Aluminiumsulfat mit Natriumfluorid zu schmelzen und zu der nach der Gleichung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaF} = \text{Al}_2\text{F}_6 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  gebildeten Schmelze gleich Kohle zuzusetzen, wodurch zuerst Schwefelnatrium, dann Aluminiumsulfid und Natriumfluorid gebildet wird, das sofort elektrolisiert wird. Rosenheim.

**Die Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde**, von K. W. JURISCH. (*Chem. Ind.* [1894] 17, 89—93.)

**Über Konzentration der Alaunmutterlaugen**, von J. WIERNIK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 289—291.)

**Die technische Darstellung von Chlor nach dem Ammoniak sodaprozesse**, von F. BALE. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 200—203.)

Da alle bisherigen Methoden zur Gewinnung von Chlor aus dem beim Ammoniak sodaprozesse abfallenden Chlorammonium kein genügend konz. Gas geliefert haben, um es zur Chlorkalkfabrikation zu verwenden, schlägt Verf. folgendes Verfahren vor. Pulveriges Chlorammonium wird durch Erhitzen mit Magnesia nach der Gleichung  $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  umgesetzt. Das Ammoniak geht in den Betrieb zurück; das Chlormagnesium wird durch überhitzten Wasserdampf nach der Gleichung  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$  zerlegt. Das Salzsäuregas wird entweder auf technische Salzsäure verarbeitet oder in einem Gloverthurm mit konz. Schwefelsäure getrocknet, auf  $550^\circ$  erhitzt und in einen mit Superoxyd beschickten Deaconofen nach der Gleichung:  $\text{R}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{RCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  zersetzt. Der Rest des Chlors wird durch Überleiten von heißer, trockener Luft über die Chloride als Gas mit 15—20% Chlorgehalt nach der Gleichung:  $2\text{RCl}_2 + 3\text{O} = \text{R}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}$  erhalten. Rosenheim.

**Kombination von Laboratoriumslampe, Retorte und Filterstativ**, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 69, 219.)

Vergl. Figur im Original.

**Vakuumwasserbad für Temperaturen von  $100^\circ\text{C}$ . und aufwärts**, von J. BAUMANN und WILLIAM HORN. (*Chem. News* 69, 245—246.)

**Über ein neues Laboratoriumsbarometer**, von L. MAQUENNE. (*Bull. Soc. Chim.* [1894], [3] 11, 447—448.)

**Ein automatischer Alarmapparat für Trockenschränke und Wasserbäder**, von C. S. S. WEBSTER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 205—206.)

**Ein leistungsfähiger und leicht herstellbarer Refrigerator**, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 69, 247.)

In einem von einem Mantel umgebenen Kolben wird ein Gemenge von gleichen Teilen Äther und Schwefelkohlenstoff durch einen starken Luftstrom schnell verdampft, wodurch im Mantel befindliches Wasser leicht gefriert. Das Experiment bildet einen schönen Vorlesungsversuch. Moraht.



**Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke**, von GEORG W. A. KAHLBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1386—1391.)

Vergl. Beschreibung und Figur im Original, woselbst auch eine Reihe von Siedepunktsbestimmungen organischer Körper bei geringem Druck angeführt sind.

Moraht.

**Extraktionsapparat für Flüssigkeiten**, von A. KURBATOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 39—40.)

Stellt eine vereinfachte Form des SOXHLETSchen Apparates dar; Zeichnung vergl. im Original.

Walden.

**Seewasser als chemisches und mechanisches Depolarisationsmittel für Batterien**, von P. L. ASLANOGLU. (*Chem. News* 69, 210—211.)

In der LECLANCHÉ-Zelle wird das Chlorammon billig durch Seewasser ersetzt.

Moraht.

**Kolorimeter mit LUMMER-BRODHUNSCHEM Prismenpaar**, von C. PULFRICH. (*Zeitschr. Instr. Kunde* 14, 210.)

Vergl. H. KRÜSS über denselben Gegenstand. (*Diese Zeitschr.* 5, 325—329.)

**Gaspipette einfacher Konstruktion**, von A. LIDOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 37—39.)

Dieselbe besteht aus einer gläsernen, cylindrischen Krystallisationsschale von 400 ccm Inhalt und aus einem, in dieser umgekehrt ruhenden Glastrichter von 150 ccm Inhalt; auf das mit einer kleinen Kugelerweiterung und mit einer Marke versehene Trichterrohr wird ein Kautschukschlauch mit MOHRSCHEM Quetschhahn aufgezogen. In der Schale befindet sich die Absorptionsflüssigkeit, die an der Oberfläche eine Schutzschicht von flüssigem Paraffin trägt, während in dem Trichter behufs Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche 7—8 g Glaswolle oder langfaseriger Asbest gethan wird. Die weiteren Manipulationen sind wie bei der HEMPELSchen Pipette.

Walden.

**Verbesserungen am ORSATSchen Apparat**, von W. LEYBOLD. (*Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg.* [1894] 37, 235—237.)

Die Verbindung der Meßröhre mit den Absorptionsgefäßen wird durch einen eigenartig konstruierten Glashahn statt der bisher benötigten vier Hähnen hergestellt.

Rosenheim.

**Ein neues Gewichtsbarometer**, von TH. LOHNSTEIN. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 164—170.)

Der Apparat gestattet in einfacher Weise die Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger Körper mit größerer Genauigkeit als bisher möglich. Die Fehler dürften zwei Einheiten der fünften Dezimalstelle nicht wohl übersteigen. Erreicht wird diese Schärfe dadurch, daß das kapillare Emporsteigen der Flüssigkeit am herausragenden Teile der Spindel vermieden wird, indem das ebengeschliffene obere Ende des Schwimmkörpers in eine Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht wird. Zu beziehen von L. REIMANN in Berlin. Hofmann.

**Mitteilungen aus den Annalen der Zentralpalate für Masse und Gewichte**. (St. Petersburg. I. Theil, 1894.)

Diese Annalen enthalten Mitteilungen, welche für das Gewichts- und Maßsystem von Bedeutung sind; es wurden am 8./20. Juni 1893 Allerhöchst folgende Satzungen der Zentralpalate für Masse und Gewichte bestätigt: 1. Um im Reiche die Einheitlichkeit, Richtigkeit und gegenseitige Übereinstimmung

der Masse und Gewichte zu wahren, besteht in St. Petersburg unter dem Finanzministerium die Zentralpalate für Masse und Gewichte. 2. Funktionen derselben sind: Konservierung der Prototypen von den in Rußland gebräuchlichen Gewichts- und Masseinheiten; Konservierung der Kopien von den ausländischen Gewichts- und Masseinheiten; Herstellung genauer Kopien von den Prototypen der Masse und Gewichte, welche den Gebiets- und Gouvernementsinstitutionen zur Kontrolle der Handelsmasse und -Gewichte dienen; Prüfung der von Staats- und Privatinstitutionen eingelieferten Kopien von Prototypen der Masse und Gewichte, welche in Rußland und im Auslande gebräuchlich sind; Prüfung und Auswertung verschiedener Spezialmessinstrumente; Ausarbeitung von Vergleichstabellen über russische und ausländische Masse u. a. m. — An der Spitze besagten Institutes steht ein Direktor (z. Z. Prof. emer. Dr. D. MENDELEJEV); die in der Zentralpalate ausgeführten Arbeiten und wissenschaftlichen Untersuchungen werden in einem eigenen Organ „Annalen (Wremennik) der Zentralpalate für Masse und Gewichte“ publiziert, von denen der I. Theil nunmehr vorliegt (VII, 154 S.). In der Einleitung (I—VII) teilt der Direktor Prof. Dr. MENDELEJEV die Satzungen des Institutes, sowie den Personalbestand und den gegenwärtigen Arbeitsplan mit. Darauf folgt als erste wissenschaftliche Untersuchung: „Messungen, betreffend die Vergleichung des eisernen Sashen der Kommission von 1833 mit den verschiedenen Längenmassen, ausgeführt 1884 von W. GLUCHOW und Th. ZAWADSKI.“ (S. 1—56). Die zweite Untersuchung „Über das Gewicht eines Liters Luft“ rührt von D. MENDELEJEV her (S. 57—88); unter Anbringung aller zur Zeit möglichen Korrekturen erhielt der Verf. folgende Resultate, unter Zugrundelegung der Arbeiten von REGNAULT, JOLLY, LEDUC und RAYLEIGH:

Nach	Gewicht von 1 l Luft nach den Versuchen:	Für die Intensität der Schwere in Metern:	Gewicht 1 l Luft bei der Intensität der Schwere = $g$ Meter:
REGNAULT (1847)	1.29347 g	$g = 9.8100$	0.131852 g
JOLLY (1880)	1.29316 „	9.8073	0.131857 „
LEDUC (1892)	1.29330 „	9.8100	0.131835 „
RAYLEIGH (1893)	1.29362 „	9.8126	0.131833 „
			im Mittel 0.131844 g.

Als Grundzahl ist in der Zentralpalate für Masse und Gewichte angenommen:  $e_0 = 0.131844 g \pm 0.000010 g$ , wenn  $g$  die Intensität der Schwere in Metern bedeutet.

Nimmt man für Petersburg  $g = 9.8188$  an, so resultiert als Gewicht für 1 l Luft  $e_0 = 1.29455 \pm 0.000010 g$ .

Sämtliche Angaben beziehen sich auf kohlenstofffreie, auf 0° und 760 mm reduzierte Luft.

Die dritte Arbeit lautet: „Erste Aufzählung der Gewichte und Längenmassen, welche in der Zentralpalate sich befinden, von Th. ZAWADSKI (S. 89—102); die vierte Arbeit enthält „Materialien zur Aufstellung einer Instruktion für die Auswertung von Handelsgewichten und -Massen“ (S. 103—123); die fünfte und letzte Arbeit behandelt „Vorläufige Untersuchungen über die Getreidewage als ein zur Ermittlung der Qualität des Getreides dienendes Instrument“ von Th. SELIWANOW (S. 124—Schluß).

Walden.



## Mineralogische und geologische Chemie.

**Über die chemische Zusammensetzung des Stauroliths und die regelmäßige Anordnung der kohligen Einschlüsse seiner Krystalle,** von S. L. PENFIELD und J. H. PRATT. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 64—72 und *Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 81—89.)

Mit allen Vorsichtsmafsregeln ausgeführte Analysen von sorgfältig gereinigtem Staurolith von vier verschiedenen Fundorten führen auf die Formel  $\text{HAl}_5\text{FeSi}_2\text{O}_{13}$ , welche, als basisches Orthosilikat geschrieben, mit der von GROTH angenommenen übereinstimmt. *Weinschenk.*

**Beiträge zur Krystallisation des Willemits,** von S. L. PENFIELD. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 73—77 und *Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 305—309.)

**Über die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Klinohumits,** von S. L. PENFIELD und W. T. H. HOWE. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 78—98 und *Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 188—206.)

Eine erneute chemische Untersuchung, welche an sorgfältig gereinigtem Material von Chondrodit, Humit und Klinohumit von verschiedenen Fundorten ausgeführt wurde, ergab, dafs die drei Mineralien chemisch nicht identisch sind, sondern eine chemische Reihe bilden, deren Glieder vom Chondrodit zum Klinohumit um je ein Molekül  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  zunehmen. Es ist:

Chondrodit  $\text{Mg}_3[\text{Mg}(\text{F.OH})_2[\text{SiO}_4]_2]$ ,

Humit  $\text{Mg}_5[\text{Mg}(\text{F.OH})_2[\text{SiO}_4]_3]$ ,

Klinohumit  $\text{Mg}_7[\text{Mg}(\text{F.OH})_2[\text{SiO}_4]_4]$ .

Bei dieser Addition bleiben die krystallographischen Axen a und b, sowie der Winkel  $\beta = 90^\circ$  so gut wie gleich, während sich die Vertikalaxen in gesetzmässiger Weise ändern und für Chondrodit:Humit:Klinohumit das Verhältnis  $= \frac{1}{5} : \frac{1}{7} : \frac{1}{9}$  zeigen. Das Silikat  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , der natürliche Olivin, zeigt gleichfalls sehr nahe Beziehungen, indem  $b : 2a : c$  bei Olivin gleich  $a : b : \frac{1}{6}c$  des Klinohumit ist. *Weinschenk.*

**Über die Krystallform des Enargit,** von L. V. PIRSSON. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 114—117 und *Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 212—214.)

**Über die Krystallform des Herderit,** von S. L. PENFIELD. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 118—130 und *Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 329—340.)

Die Analyse von Krystallen von Herderit aus Paris, Maine, ergab, dafs das Mineral dort vollständig fluorfrei ist und ihm die Formel  $\text{Ca}[\text{Be}(\text{OH})]\text{PO}_4$  zukommt, während in den bisher bekannten Vorkommnissen ein Teil des Hydroxyl durch Fluor vertreten ist. Die krystallographische Untersuchung ergab ein dem fluorhaltigen Herderit sehr nahestehendes Axenverhältnis. *Weinschenk.*

**Phosgenit von Monteponi,** von V. GOLDSCHMIDT. (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 139—148.)

**Nickelhaltiger Pyrit von Murray Mine, Sudbury, Ontario,** von T. L. WALKER. (*Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 312—314.)

In den Lagerstätten von Nickelmagnetkies in Sudbury fanden sich kleine glänzende Pyrithexaeder, welche 4.34% Ni enthielten, das möglicherweise nicht auf eine Beimengung von Millerit, sondern auf isomorphe Mischung mit  $\text{NiS}_2$  zurückzuführen ist. *Weinschenk.*

**Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Verhalten beim Topas,** von S. L. PENFIELD und J. C. MINOR. (*Amer. Journ. Sc.* [1894], [3] 47, 387—396.)

Durch eine Reihe von Analysen von Topas verschiedener Fundorte kam der Verf. zum gleichen Resultat wie JANNASCH und LOCKE (vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 321), daß im Topas Hydroxyl und Fluor sich isomorph vertreten. Das Studium der physikalischen Verhältnisse des reinen Fluortopas, sowie einer Reihe von Fluorhydroxyltopasen (bis  $F:OH = 3:1$  ergab eine gesetzmäßige Abnahme des spezifischen Gewichtes und ebenso zeigen die optischen und kristallographischen Konstanten einen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung.

Weinschenk.

**Aragonit von Markirch und Framont,** von F. STÖBER. (*Mitt. geol. Landesanst. Elsaß-Lothr.* [1894] 4, 113—142.)

**Über Knopit, ein dem Perowskit nahestehendes Mineral von Alnö,** von P. J. HOLMQUIST. (*Geol. Fören. i Stockholm Förh.* [1894] 16, 73—95.)

Das neue Mineral ist in der Hauptsache ein Metatitanat von Calcium und Cer (mit etwa  $5\frac{1}{2}\%$   $Ce_2O_3$ ). In Krystallform und optischem Verhalten steht es dem Perowskit sehr nahe.

Weinschenk.

**Beitrag zur Kenntnis des Skolezits,** von F. RINNE. (*Jahrb. Mineral.* [1894] II, 51—68.)

Die Ätzfiguren und das pyroelektrische Verhalten ergeben, daß der Skolezit monoklin geneigtflächig-hemiëdrisch krystallisiert. Durch andauerndes Erwärmen auf etwa  $250^\circ$  verliert das Mineral etwa 1 Molekül Wasser (nach DAMOUR); der teilweise entwässerte Zeolith ist gleichfalls monoklin hemiëdrisch, seine Stellung aber um  $90^\circ$  um die Vertikalaxe gegen die ursprüngliche gedreht. Bei weiterer Erwärmung scheint ein rhombischer Aggregatzustand einzutreten.

Weinschenk.

**Große Flüssigkeitseinschlüsse in Gyps von Sicilien,** von H. SJÖGREN. (*Bull. geol. Instit. Upsala* [1893] 1, 1—7.)

Beim Anbohren von Flüssigkeitseinschlüssen in Gyps von Girgenti entwich Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit selbst enthielt  $4.023\%$  feste Bestandteile in ähnlichen Mengenverhältnissen wie das heutige Meerwasser.

Weinschenk.

**Über die Zusammensetzung von mergeligen Kalken,** von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* [1894] 118, 262—264.)

Der Rückstand, welchen man durch Behandeln mergeliger Kalke mit Essigsäure erhält, unterscheidet sich vom Thon durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften; er ist bald amorph, bald in feinen Nadelchen krystallisiert. Seine Zusammensetzung wechselt mit dem Gestein, zumeist jedoch sind die Substanzen kieselssäurereicher als Kaolin, ohne daß eine Verunreinigung durch Quarz nachgewiesen werden könnte, auch verlieren sie ihr Wasser manchmal bei viel niedriger Temperatur. Zum Teil sind es wasserhaltige Alkalithonerdesilikate, zum Teil auch wasserhaltige Magnesiumsilikate, welche letztere dem Talk nahestehen.

Weinschenk.



**Über die Form des Platins im Muttergestein, von A. INOSTRANZEV. (*Compt. rend.* [1894] 118, 264—265.)**

Das Platin findet sich in unregelmäßigen, zackigen Stücken eingewachsen, welche an die Verteilung des Eisens in Meteoriten erinnert. Häufig bildet es die Ausfüllung zwischen Körnern von Chromit und zeigt gegen den Serpentin zu deutlichere Krystallform. *Weinschenk.*

**Über die Art des Vorkommens von Gold in den Erzen des Cripple Creek-district Colo., von RICH. PEARCE. (*Proc. Colo. scientific. soc.* [1894, 8. Jan.], 1—8.)**

Das Gold findet sich zusammen mit Psilomelan, Quarz, Flussspat und Telluroxyden auf Spalten in einem zersetzten Liparit. Es findet sich zum Teil in Körnern, zum Teil in schwammigen Massen, welche gefälltem Gold nicht unähnlich erscheinen. Da in größeren Tiefen Sylvanit beobachtet wurde und in der Gangmasse Hohlräume von der Form von Sylvanitkrystallen vorkommen, ist das Gold wohl durch Zersetzung aus diesem Mineral hervorgegangen, zumal es reichlich von Telluroxyden begleitet wird. *Weinschenk.*

**Zur Kenntniss eines thüringischen Amphibolgranitits und über das Vorkommen der Neubildungen in demselben, insbesondere einiger Zeolithe, von JOH. FROMME. (*Sitzungsb. Phys. med. Soc. Erlangen* [1893] 25, 27—53.)**

In der Nähe von Suhl in Thüringen finden sich auf Klüften eines Amphibolgranitits, welcher Übergänge in Diorit bildet, neben Kalkspat, Desmin, Skolezit, Chabasit und Heulandit, welche analysiert wurden, wobei speziell auf Ba, Sr und Li Rücksicht genommen wurde. Es konnte nur Sr im Chabasit und Heulandit nachgewiesen werden. *Weinschenk.*

**Über Dolomitbildung und dolomitische Kalkorganismen, von A. G. HÖGBOM. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 1, 262—274.)**

Bekanntlich wird heute fast allgemein in der chemischen Geologie eine sekundäre Bildung des Dolomits als wahrscheinlich angenommen, sei es nun, daß man dieses Gestein durch Infiltration, oder durch Auslaugung aus sehr magnesia-armen Kalksteinen entstanden denkt, da ja die Kalkorganismen mit nur wenigen Ausnahmen fast keine kohlensaure Magnesia ausscheiden. Eine größere Anzahl von Analysen von Lithothamnien ergab nun einen durchschnittlichen  $MgCO_3$ -Gehalt von ca. 10%; es sind also die von diesen Kalkalgen gebildeten Gesteine viel dolomitischer als die der tierischen Kalkorganismen. Da dieselben sich oft im Detritus von Korallenriffen, namentlich in den Wällen der Atolle finden, könnte durch Auslaugung eines Teiles des  $CaCO_3$  während der Suspension im Meerwasser sich leichter ein dolomitisches Sediment bilden. *Weinschenk.*

**Beiträge zur Systematik der Eruptivgesteine, von H. O. LANG. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 13, 115—169 und 496—531.)**

Verf. betrachtet zunächst das Verhältnis des chemischen und des mineralogischen Bestandes eines Gesteins und kommt zu dem Schluss, daß wir zur Zeit nicht imstande sind, aus der Bauschanalyse eines Eruptivgesteins die in demselben vorhandenen farbigen Gemengteile zu erkennen, da eine Anzahl von Faktoren, welche zur Bildung derselben geführt haben, wie der Druck und die sog. Mineralbildner, in der Analyse nicht zum Ausdruck kommen. Dagegen

sind alle Gesteine, in welchen die sog. Feldspatvertreter (Leucit, Nephelin etc.) nachgewiesen sind, mit  $\text{SiO}_2$  und meist auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  „ungesättigte Magmen“. Auch erscheinen Gesteine, deren Bauschanalysen in gewissen Grenzen ähnlich sind, mineralogisch bis auf einzelne Eigentümlichkeiten ähnlich zusammengesetzt. Sodann werden die Verwandtschaftsverhältnisse der Eruptivgesteine auf Grund ihres Alkalienverhältnisses erörtert und ein graphisches Schema für die dabei gefundenen Beziehungen beigegeben.

Ein dritter Abschnitt wendet sich vor allem gegen die Theorien des Metamorphismus der krystallinen Schiefergesteine, welche heute hauptsächlich von ROSENBUSCH vertreten werde, und kommt an der Hand der besten Analysen von Gesteinen der krystallinen Schieferreihe zu dem von JUSTUS ROTH ausgesprochenen Satz, daß „man die ganze Reihe der krystallinen Schiefer als eine geologisch einheitliche, in gleicher Weise entstandene Bildung auffassen muß“, und nicht annehmen kann, daß verschiedene Glieder der als „Grundgebirge“ bezeichneten Gesteinsreihe verschiedener Entstehung, d. h. zum Teil metamorphosierte Eruptivgesteine, zum Teil metamorphosierte Sedimente darstellen.

Zum Schluß wird noch das früher (vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 334 R.) gegebene Einteilungsprinzip der massigen Gesteine auf Grund ihres Alkaliverhältnisses gegen Einwürfe mit einigen neuen Gründen verteidigt. *Weinschenk.*

**Die Ursachen magmatischer Spaltung**, von HELGE BÄCKSTRÖM. (*Journ. Geol.* [1894], 773—779.)

**Beiträge zur Lehre von der Regionalmetamorphose**, von L. MILCH. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil.-Bd. 9, 101—128.)

## Bücherschau.

**Traité de chimie analytique minerale qualitative et quantitative**, par L. L. DE KONINCK, Lüttich bei MARCEL NIERSTRASZ. In 2 Teilen mit 1014 Seiten und 248 Figuren.

Der Verfasser dieses umfangreichen Werkes will im Gegensatz zu den meisten in Frankreich und Belgien erschienenen „Handbüchern“ der analytischen Chemie ein „Lehrbuch“ schreiben, welches geeignet ist, den Studierenden in diesen wichtigen Teil der Wissenschaft einzuführen. Man kann über die Wege, die hierfür einzuschlagen sind, geteilter Ansicht sein, man muß dem Verf. jedoch zugestehen, daß er die lobenswerte Absicht, so viel wie möglich zu generalisieren, allgemeine Gesichtspunkte geltend zu machen und dem Lernenden dadurch das Lernen selbst leicht zu machen, von Anfang bis zu Ende des Werkes mit Geschick durchgeführt hat.

Der 1. Teil (220 Seiten) beschäftigt sich mit den allgemeinen chemischen Manipulationen: Erzeugung der Wärme, mechanische Zerkleinerung, Lösung, Fällung, Dekantation, Filtration, Trocknen, Methoden der Erhitzung fester und flüssiger Körper etc.; dieselben werden unter Zuhilfenahme von Illustrationen erläutert. Dann folgen Beschreibung der Methoden für Messung und Wägung von Flüssigkeiten, Gasen und festen Körpern und der für elektrolytische Fällungen benutzten Apparate, sodann allgemeines über qualitative Analysen auf trockenem Wege (Flammenreaktionen, Spektral-, Lötrohranalyse) unter Berücksichtigung der



neuesten Modifikationen und Vorschläge. Ein fünftes Kapitel beschäftigt sich auf das eingehendste mit den Methoden der Berechnung für Gewichts- und Mafsanalyse, ferner mit derjenigen von kolorimetrischen, spektroskopischen, densimetrischen, polarimetrischen und refraktometrischen Analysen und mit allgemeinen Auseinandersetzungen über Trennungsmethoden.

In diesem Teile ist wirklich alles das beschrieben, was bislang für den Chemiker aus anderen Spezialleitfäden zusammengeholt werden mußte: KOHLRAUSCHS praktische Physik und KRÜSS' spezielle Methoden der Analyse, WINKLERS treffliche Leitfäden der technischen Gas- und Mafsanalyse, alle sind vom Verf. in geschickter Weise verwertet und durch Einfügung von Erläuterungen elementarster Art für Berechnungen etc. dem Schüler die Lösung der verschiedenen Aufgaben erleichtert. Soweit sich diese Erläuterungen auf theoretische Probleme beziehen, kann man mit dem Verf. allerdings noch einer Ansicht über das dabei befolgte Prinzip sein, wo es sich aber um die Erklärung praktischer Handgriffe und Operationen handelt, darf man sich billig fragen, ob das geschriebene Wort die praktische Vorföhrung eines Apparates, und sei derselbe noch so einfach, ersetzen kann? Nach Ansicht und Erfahrung des Referenten ist dies nicht durchweg der Fall: hier muß der persönliche Unterricht mehr als anderswo eingreifen, und auch Illustrationen können — selbst wenn sie besser ausgeführt sind, als die dem Buche beigegebenen — keinen Ersatz dafür bieten.

Der 2. Teil umfaßt weitere 844 Seiten und beschäftigt sich mit den qualitativen und quantitativen Erkennungs- und Bestimmungsmethoden. Die Anordnung ist so getroffen, daß in jeder Gruppe zunächst die Reaktionen, sodann gewichtsanalytische und titrimetrische Bestimmungsmethoden für jedes Element, schließlich die Trennung der Elemente einer Gruppe besprochen wird (cfr. MILLER und KILIANIS Methode). Den Metallen folgen die Metalloide. Die Gruppeneinteilung ist die übliche. Die letzten 60 Seiten enthalten dann den allgemeinen Gang der qualitativen Untersuchung.

Es ist hier unmöglich, aus dem überaus reichhaltigen und erschöpfenden Inhalt der einzelnen Kapitel auch nur Einzelnes herauszugreifen. In den meisten Abschnitten ist die reiche persönliche Erfahrung des Autors wahrzunehmen, in keinem die eingehendste Würdigung der einzelnen Methoden, die weitgehendste Berücksichtigung der Litteratur bis in die letzte Zeit hinein zu vermissen. Diese ausführlichen Litteraturangaben werden, bei der Zerstretheit der analytischen Arbeiten in den verschiedenen Journalen, den Fachgenossen das Werk äußerst wertvoll machen und sicherlich den vom Verf. in der Einleitung geäußerten Wunsch, daß seine große und mühsame Arbeit „auch dem erfahrenen Analytiker und nicht nur dem Schüler von Nutzen sein möge“, in Erfüllung gehen lassen. Zu bedauern ist nur — gerade in Hinblick auf den letzten Zweck —, daß nicht sämtliche Elemente, sondern von den selteneren nur Titan, Gold und Platin Berücksichtigung gefunden haben. *Carl Friedheim.*

**Analytische Chemie des Vanadins.** VON VALERIAN VON KLECKL. Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS. 55 Seiten.

Versuchen des Verf. „Über die kolorimetrische Bestimmung des Vanadins“ und dessen „Trennung von Chrom“, welche in *Dieser Zeitschr.* 4, 374—382 mitgeteilt worden sind, ist eine Zusammenstellung der quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Vanadinsäure vorausgeschickt.

sind alle Gesteine, in welchen die sog. Feldspatvertreter (Leucit, Nephelin etc.) nachgewiesen sind, mit  $\text{SiO}_2$  und meist auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  „ungesättigte Magmen“. Auch erscheinen Gesteine, deren Bauschanalysen in gewissen Grenzen ähnlich sind, mineralogisch bis auf einzelne Eigentümlichkeiten ähnlich zusammengesetzt. Sodann werden die Verwandtschaftsverhältnisse der Eruptivgesteine auf Grund ihres Alkalienverhältnisses erörtert und ein graphisches Schema für die dabei gefundenen Beziehungen beigegeben.

Ein dritter Abschnitt wendet sich vor allem gegen die Theorien des Metamorphismus der krystallinen Schiefergesteine, welche heute hauptsächlich von ROSENBUSCH vertreten werde, und kommt an der Hand der besten Analysen von Gesteinen der krystallinen Schieferreihe zu dem von JUSTUS ROTH ausgesprochenen Satz, daß „man die ganze Reihe der krystallinen Schiefer als eine geologisch einheitliche, in gleicher Weise entstandene Bildung auffassen muß“, und nicht annehmen kann, daß verschiedene Glieder der als „Grundgebirge“ bezeichneten Gesteinsreihe verschiedener Entstehung, d. h. zum Teil metamorphosierte Eruptivgesteine, zum Teil metamorphosierte Sedimente darstellen.

Zum Schluß wird noch das früher (vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 334 R.) gegebene Einteilungsprinzip der massigen Gesteine auf Grund ihres Alkaliverhältnisses gegen Einwürfe mit einigen neuen Gründen verteidigt. *Weinschenk.*

**Die Ursachen magmatischer Spaltung**, von HELGE BÄCKSTRÖM. (*Journ. Geol.* [1894], 773—779.)

**Beiträge zur Lehre von der Regionalmetamorphose**, von L. MILCH. (*Jahrb. Mineral.* [1894], Beil.-Bd. 9, 101—128.)

## Bücherschau.

**Traité de chimie analytique minerale qualitative et quantitative**, par L. L. DE KONINCK, Lüttich bei MARCEL NIERSTRASZ. In 2 Teilen mit 1014 Seiten und 248 Figuren.

Der Verfasser dieses umfangreichen Werkes will im Gegensatz zu den meisten in Frankreich und Belgien erschienenen „Handbüchern“ der analytischen Chemie ein „Lehrbuch“ schreiben, welches geeignet ist, den Studierenden in diesen wichtigen Teil der Wissenschaft einzuführen. Man kann über die Wege, die hierfür einzuschlagen sind, geteilter Ansicht sein, man muß dem Verf. jedoch zugestehen, daß er die lobenswerte Absicht, so viel wie möglich zu generalisieren, allgemeine Gesichtspunkte geltend zu machen und dem Lernenden dadurch das Lernen selbst leicht zu machen, von Anfang bis zu Ende des Werkes mit Geschick durchgeführt hat.

Der 1. Teil (220 Seiten) beschäftigt sich mit den allgemeinen chemischen Manipulationen: Erzeugung der Wärme, mechanische Zerkleinerung, Lösung, Fällung, Dekantation, Filtration, Trocknen, Methoden der Erhitzung fester und flüssiger Körper etc.; dieselben werden unter Zuhilfenahme von Illustrationen erläutert. Dann folgen Beschreibung der Methoden für Messung und Wägung von Flüssigkeiten, Gasen und festen Körpern und der für elektrolytische Fällungen benutzten Apparate, sodann allgemeines über qualitative Analysen auf trockenem Wege (Flammenreaktionen, Spektral-, Lötrohranalyse) unter Berücksichtigung der



neuesten Modifikationen und Vorschläge. Ein fünftes Kapitel beschäftigt sich auf das eingehendste mit den Methoden der Berechnung für Gewichts- und Mafsanalyse, ferner mit derjenigen von kolorimetrischen, spektroskopischen, densimetrischen, polarimetrischen und refraktometrischen Analysen und mit allgemeinen Auseinandersetzungen über Trennungsmethoden.

In diesem Teile ist wirklich alles das beschrieben, was bislang für den Chemiker aus anderen Spezialleitfäden zusammengeholt werden mußte: KOHL-RAUSCHS praktische Physik und KRÜSS' spezielle Methoden der Analyse, WINKLERS treffliche Leitfäden der technischen Gas- und Mafsanalyse, alle sind vom Verf. in geschickter Weise verwertet und durch Einfügung von Erläuterungen elementarster Art für Berechnungen etc. dem Schüler die Lösung der verschiedenen Aufgaben erleichtert. Soweit sich diese Erläuterungen auf theoretische Probleme beziehen, kann man mit dem Verf. allerdings noch einer Ansicht über das dabei befolgte Prinzip sein, wo es sich aber um die Erklärung praktischer Handgriffe und Operationen handelt, darf man sich billig fragen, ob das geschriebene Wort die praktische Vorführung eines Apparates, und sei derselbe noch so einfach, ersetzen kann? Nach Ansicht und Erfahrung des Referenten ist dies nicht durchweg der Fall: hier muß der persönliche Unterricht mehr als anderswo eingreifen, und auch Illustrationen können — selbst wenn sie besser ausgeführt sind, als die dem Buche beigegebenen — keinen Ersatz dafür bieten.

Der 2. Teil umfaßt weitere 844 Seiten und beschäftigt sich mit den qualitativen und quantitativen Erkennungs- und Bestimmungsmethoden. Die Anordnung ist so getroffen, daß in jeder Gruppe zunächst die Reaktionen, sodann gewichtsanalytische und titrimetrische Bestimmungsmethoden für jedes Element, schließlich die Trennung der Elemente einer Gruppe besprochen wird (cfr. MILLER und KILIANIS Methode). Den Metallen folgen die Metalloide. Die Gruppeneinteilung ist die übliche. Die letzten 60 Seiten enthalten dann den allgemeinen Gang der qualitativen Untersuchung.

Es ist hier unmöglich, aus dem überaus reichhaltigen und erschöpfenden Inhalt der einzelnen Kapitel auch nur Einzelnes herauszugreifen. In den meisten Abschnitten ist die reiche persönliche Erfahrung des Autors wahrzunehmen, in keinem die eingehendste Würdigung der einzelnen Methoden, die weitgehendste Berücksichtigung der Litteratur bis in die letzte Zeit hinein zu vermissen. Diese ausführlichen Litteraturangaben werden, bei der Zerstreutheit der analytischen Arbeiten in den verschiedenen Journalen, den Fachgenossen das Werk äußerst wertvoll machen und sicherlich den vom Verf. in der Einleitung geäußerten Wunsch, daß seine große und mühsame Arbeit „auch dem erfahrenen Analytiker und nicht nur dem Schüler von Nutzen sein möge“, in Erfüllung gehen lassen. Zu bedauern ist nur — gerade in Hinblick auf den letzten Zweck —, daß nicht sämtliche Elemente, sondern von den selteneren nur Titan, Gold und Platin Berücksichtigung gefunden haben. *Carl Friedheim.*

**Analytische Chemie des Vanadins.** VON VALERIAN VON KLECKL. Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS. 55 Seiten.

Versuchen des Verf. „Über die kolorimetrische Bestimmung des Vanadins“ und dessen „Trennung von Chrom“, welche in *Dieser Zeitschr.* 4, 374—382 mitgeteilt worden sind, ist eine Zusammenstellung der quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Vanadinsäure vorausgeschickt.

Bei der Zerstretheit der Angaben über die Analyse von seltneren Elementen sind derartige Spezialangaben, auch wenn sie, wie hier, durchaus nicht kritisch gehalten sind, sehr willkommen zu heißen. Die in Amerika verschiedentlich erschienenen „Indices of literature“ sind in dieser Beziehung mustergültig zu nennen. Der Verf. hat unter möglichster Berücksichtigung der erschienenen Arbeiten seine Aufgabe zu lösen versucht. Ganz ist ihm dies jedoch nicht gelungen, denn man durfte billig erwarten, daß, wenn überhaupt Arbeiten, die sich nicht nur auf analytische Angaben über Vanadin und Vanadinverbindungen beziehen, berücksichtigt werden sollten, dies sich auf sämtliche erstreckt haben würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es fehlen einmal verschiedene in Zeitschriften erschienene Arbeiten, sodann aber sind auch die Dissertationen nicht vollständig berücksichtigt! Geschieht dies einmal, so muß es auch gründlich geschehen: dazu bieten die sogenannten Centralstellen für Vertrieb von Dissertationen, sowie auch Anfragen bei Fachgenossen die Möglichkeit.

Carl Friedheim.

### Berichtigung.

In *Dieser Zeitschr.* 6, 378, dritte Zeile von unten, soll es heißen: „eine besondere Art Adsorptionserscheinung“ anstatt „eine besondere Art Absorptionserscheinung“.



# Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung  
zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

**G. Krüss.**

Mit 35 Abbildungen im Text.

**Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.**

Preis *M* 3.50.

**Erste Auflage 1892. — Zweite Auflage 1893.**

## Inhaltsübersicht.

- I. **Spezifische Gewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper.** Allgemeines über das Wägen. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper. Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger Körper.
- II. **Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.** Bestimmung des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper. Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen. Molekularbestimmung eines Körpers durch Siedepunktsbeobachtung seiner Lösungen. Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.
- III. **Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.**
- IV. **Methoden der qualitativen Spektralanalyse.** Arbeiten mit einem einfachen Spektralapparat nach BUNSEN. Arbeiten mit dem Universalspektralapparat.
- V. **Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse.** Methoden der Kolorimetrie. Quantitative Spektralanalyse.
- VI. **Methode der Polarisationsanalyse.**

„Durch das vorliegende Werkchen, welches in erster Linie für den Studierenden der Chemie bestimmt ist, soll dieser auf die Wichtigkeit der bei der Analyse vorkommenden physikalischen Methoden, welche gerade im Laufe der letzten Jahre erhöhte Bedeutung gewonnen haben, hingewiesen werden.“ — „Dem Nachdenken und der Überlegung des Arbeitenden ist allenthalben Vorschub geleistet, den praktischen Bedürfnissen durch reichhaltige, jedem Abschnitt beigegebene Tabellen Rechnung getragen. Wir zweifeln nicht daran, daß diese Anleitung raschen Eingang in unsere chemisch-physikalischen Laboratorien findet.“

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

# Physikalisch-chemische Methoden.

Von

**Dr. J. Traube,**

Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis **M 5.—**.

## Inhaltsübersicht.

Die chemische Wage. — Die Dichte (spezifisches Gewicht). — Die Kapillarität. — Die Reibungskonstante. — Die Löslichkeit. — Die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten. — Die Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten. — Der Schmelz- und Erstarrungspunkt. — Gefrierpunktsniedrigung von Lösungen. — Der Siedepunkt und Dampfdruck. — Die Siedepunkterhöhung von Lösungen. — Die spezifische Wärme. — Die Schmelzwärme. — Die Verdampfungswärme. — Thermochemische Konstanten. — Die Krystallmessung. — Der Brechungsindex. — Die Spektralanalyse. — Die Drehung der Polarisationssebene. — Allgemeine Meßvorrichtungen. — Tabellen.

## Aus dem Vorwort.

Es lag keineswegs in meiner Absicht, ein nach jeder Richtung abgerundetes Werk zu schaffen, etwa eine kritische Zusammenstellung sämtlicher physikalisch-chemischer Methoden.

Vielmehr glaubte ich, am besten der mir gestellten Aufgabe zu genügen, wenn ich nur auf diejenigen Eigenschaften und Methoden näher einging, welche zur Zeit für die analytische, und insbesondere organisch-synthetische Chemie, von größerer Bedeutung geworden sind, wenn ich ferner mich auf die Besprechung derjenigen Methoden beschränkte, deren Anwendung mir für die Mehrzahl der Fälle am zweckmäßigsten erschien und endlich diese nach meiner Ansicht empfehlenswerten Methoden bis in die kleinsten Einzelheiten, so ausführlich als irgend möglich behandelte.

Es mag manche vortreffliche Methode geben, welche hier nicht näher berücksichtigt wurde und doch in einzelnen Fällen vorteilhaft zur Anwendung gelangen würde; ich zog es aber vor, durch kurze Literaturangaben auf die seltener angewandten Methoden hinzuweisen, um nicht durch allzugroße Vermehrung des Inhalts, vereinzelter Fälle halber, die Auswahl der Methoden zu erschweren und so mehr Schaden als Nutzen zu stiften.

In fast allen Fällen hielt ich es für wünschenswert, in einigen Sätzen auszuführen, nach welcher Richtung die betreffende Eigenschaft bez. Methode bisher verwertet wurde; durch Literaturangaben über eine Anzahl der wichtigsten neueren Arbeiten auf jenem Gebiete setzte ich den Leser in den Stand, sich hierüber nähere Kenntnis zu verschaffen.



## Über die Reduktion der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium.

Von

F. A. GOOCH und I. K. PHELPS.<sup>1</sup>

In einer früheren, aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangenen Arbeit<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß Arsensäure leicht durch gleichzeitige Einwirkung von Jodkalium und Salzsäure reduziert werden kann. Später<sup>3</sup> wurde diese Reaktion mit Erfolg angewandt zum schnellen Nachweis des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn, und der beiden letzteren bei Gegenwart von Arsen. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen wollen wir in der vorliegenden Abhandlung zeigen, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Arsensäure der Einwirkung von Jodwasserstoff auf letztere so ähnlich verläuft, daß man an Stelle des Jodkaliums sogar mit Vorteil Bromkalium zur Reduktion benutzen kann.

Der Apparat, welcher bei den folgenden Untersuchungen benutzt wurde, ist dem früher angewandten ähnlich, und besteht in der Hauptsache aus einem MOHRschen Destillationsapparat. In einen kleinen Kolben von 25—50 ccm Inhalt wurde durch einen Gummistopfen eine Pipette eingeführt. Dieselbe war umgebogen, am unteren Ende ausgezogen und tauchte in ein Reagenzrohr, welches in einem mit Wasser gefüllten ERLLENMEIER-Kolben gehalten und zugleich gekühlt wurde. Das in Form von schön krystallisiertem, sauren arsensaurem Kalium eingewogene Arsen wurde zusammen mit 3 g Kaliumbromid in 5 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm starker Salzsäure (spez. Gew. 1.20) versetzt. Das Ende der Pipette tauchte in das als Vorlage dienende Reagenzrohr, welches 5 ccm verdünnte Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure, 1 Teil Wasser) enthielt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis fast die ganze Flüssigkeitsmenge aus dem Kölbchen in die Vorlage übergegangen war, der Rückstand mit 10 ccm starker Salzsäure behandelt, und wiederum destilliert. In der Vorlage befand sich diesmal 10 ccm Wasser. Die

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> GOOCH and DANNER, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 43, 308.

<sup>3</sup> GOOCH and HODGE, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 47, 382.

Destillation wurde fortgesetzt, worauf die Konzentration der Säure in der Vorlage schliesslich ungefähr halb so stark war, als die der angewandten konzentrierten Säure. Diese Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und Überdestillieren wurde dann so lange wiederholt, bis im Destillat kein Arsen mehr nachzuweisen war. Zu Beginn der Destillation geht etwas Brom über und sammelt sich im Destillat. Dieses verschwindet aber später wieder, indem das übergegangene Arsentrichlorid wieder in die höhere Oxydationsstufe übergeführt wird.

Aus einer solchen Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Arsen nur langsam, besonders wenn die Lösung nicht sehr heiss ist. Indessen kann man die sofortige Fällung von Arsentrisulfid dadurch erreichen, dass man etwas salzsaure Zinnchlorürlösung zu der heissen Flüssigkeit fügt. Das reduzierte Arsen wird dann leicht als Arsentrisulfid gefällt. Antimonsäure wird unter den bei der Destillation inne gehaltenen Bedingungen ebenfalls reduziert. Aber, wie KÖHLER<sup>1</sup> gezeigt hat, werden weder die geringen Mengen von Zinn und Antimon, welche ursprünglich eventuell mit in das Destillat übergehen können, noch das Zinn, welches zur Vollendung der Reduktion der Arsensäure hinzugefügt wurde, bei der benutzten Konzentration der Säure und der eingehaltenen Temperatur durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

	Angew. Arsen (als $H_3AsO_4$ )	Angew. Antimon (als $H_3SbO_4$ )	Angew. Zinn (als $SnCl_4$ )	Niederschlag des $H_2S$ nach der Behandlung mit $SnCl_2$ in den nach einander folgenden Destillaten	Niederschlag des $H_2S$ im mit Wasser behandeltem Rückstand
1	—	—	—	I kein Niederschlag	kein Niederschlag
2	—	—	—	I—X kein Niederschlag	schwache Färbung
3	0.0001	—	—	{ I Niederschlag II kein Niederschlag	kein Niederschlag
4	0.0010	—	—	{ I Niederschlag II kein Niederschlag	" "
5	0.0100	—	—	{ I—II Niederschlag III kein Niederschlag	" "
6	0.1000	—	—	{ I—III Niederschlag IV kein Niederschlag	schwache Färbung

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. 24, 192.



	Angew. Arsen (als $H_3AsO_4$ )	Angew. Antimon (als $H_3SbO_4$ )	Angew. Zinn (als $SnCl_4$ )	Niederschlag des $H_2S$ nach der Behandlung mit $SnCl_2$ in den nach einander folgenden Destillaten	Niederschlag des $H_2S$ in mit Wasser behandeltem Rückstand
7	0.4000	—	—	{ I—VI Niederschlag VII kein Niederschlag	orangefarb. Niederschl. <sup>1</sup>
8	1.0000	—	—	{ I—X Niederschlag XI kein Niederschlag	" "
9	—	0.4000	—	I kein Niederschlag	stark orangf. Niederschl.
10	0.0001	0.4000	—	{ I—II Niederschlag III kein Niederschlag	" " "
11	0.0001	0.0001	—	{ I Niederschlag II kein Niederschlag	deutliche Färbung
12	0.0010	0.0001	—	{ I Niederschlag II kein Niederschlag	" "
13	0.0100	0.0001	—	{ I—II Niederschlag III kein Niederschlag	orangefarb. Niederschl.
14	—	—	0.4000	I kein Niederschlag	starker Niederschlag
15	0.0001	—	0.4000	{ I—II Niederschlag III kein Niederschlag	" "
16	0.0001	—	0.0001	{ I Niederschlag II kein Niederschlag	deutliche Färbung

Das bei den Bestimmungen 9—13 hinzugefügte Antimon wurde in Form von Antimonsäure eingewogen; dieselbe war dargestellt durch Oxydation von Brechweinstein mit alkalischer Bromlösung. Der Brechweinstein war mit Salzsäure gekocht, bis sich im Destillat kein Arsen mehr nachweisen liefs. Das angewandte Zinnchlorür war in gleicher Weise durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt.

Man sieht, dafs der Schwefelwasserstoff keine Reaktion hervorruft, weder im Destillat noch im Rückstand, wenn nur Salzsäure (10 ccm) und Bromkalium (3 g) angewandt wurden. Bei der zehnmaligen Destillation des reinen Bromides zeigte keins der einzelnen Destillate irgend eine Reaktion mit Schwefelwasserstoff. Jedoch ergab der Rückstand eine schwache Färbung, welche durch längere

<sup>1</sup> Nachher als Antimonsulfid erkannt durch Niederschlagen des Antimons auf Platin.

Behandlung mit Schwefelwasserstoff sichtlich verstärkt wurde. Indessen war diese Reaktion sehr schwach, und sie ist wahrscheinlich der längeren Einwirkung der Säure auf den Gummistopfen zuzuschreiben. Mit Sicherheit kann Antimon nachgewiesen werden, wenn 0.0001 g vorhanden sind, wie aus den Bestimmungen hervorgeht.

Eine einzige Destillation, deren Dauer nur 3 oder 4 Minuten betrug, genügte für das vollständige Übertreiben von 0.0010 g Arsen, zwei Destillationen desgleichen für 0.01 g und drei für 0.1 g Arsen. Bei der Verarbeitung größerer Mengen von Arsen, 0,4 bis 1 g, zeigte es sich, daß das aller Voraussicht nach reine Arsenat doch durch Spuren von Antimon verunreinigt war. Die Anwendbarkeit der Bromidmethode für den Nachweis kleiner Mengen Antimon neben Arsen als Hauptbestandteil liegt damit auf der Hand. Man sieht, daß, während die Gegenwart großer Mengen von Antimon und Zinn die Schnelligkeit der Verdampfung des Arsens zu behindern scheinen, der Nachweis von 0.0001 g Arsen immer sicher und schnell gelingt. Sind Antimon und Zinn in nicht zu geringer Menge vorhanden, so können sie immer leicht im Rückstand aufgefunden werden.

Beim Vergleich der vorstehenden Untersuchungen mit den in der letzten Abhandlung enthaltenen Versuchen über die Reduktion mittels Jodkalium muß hauptsächlich der Umstand hervorgehoben werden, daß die Destillation größerer Mengen von Arsen bei Anwendung von Bromkalium viel schneller vor sich geht. Es beruht dies ohne Zweifel darauf, daß bei Anwendung von Jodkalium und bei Gegenwart von viel Arsen unlösliche und schwer zersetzbare Niederschläge von Arsenjodid entstehen. Bei Anwendung von Bromid bilden sich keine derartigen Produkte und die Destillation der reduzierten Arsenverbindung wird in keiner Weise gehindert.

*Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1894.



## Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer.

Von

F. A. GOOCH und H. P. MOSELEY.<sup>1</sup>

SANGERS jüngst veröffentlichte erfolgreiche Arbeit<sup>2</sup> über die Anwendung der BERZELIUS-MARSHSchen Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens in Tapeten und anderen Fabrikaten bildet einen bequemen Weg zur vergleichenden Schätzung geringer Mengen von Arsen in irgend welchen Substanzen, die entweder direkt oder nach entsprechender Behandlung auf diesem Wege untersucht werden. SANGER vergleicht nämlich die entstehenden Spiegel mit sorgfältig, unter denselben Bedingungen dargestellten Normalspiegeln.

Der Wunsch, eine schnelle und zu gleicher Zeit sichere Methode zu besitzen, um Spuren von Arsen im Kupfer quantitativ bestimmen zu können, führte zu den folgenden Versuchen über die Anwendbarkeit von SANGERS Methode auf diesen speziellen Fall.

HEADDEN und SADLER<sup>3</sup> haben nachgewiesen, daß durch die Anwesenheit von Kupfer beim MARSHSchen Prozess das Arsen zurückgehalten wird. Unsere Erfahrungen stimmen hiermit überein. Es liegt daher auf der Hand, daß zunächst nach einem Mittel zu suchen ist, um das Arsen vollständig vom Kupfer zu trennen, bevor ersteres in den MARSHSchen Apparat eingeführt wird. Soweit unsere Erfahrung reicht, giebt es keine Methoden, durch welche wir Arsen leicht und vollständig vom Kupfer trennen können, außer denen, welche sich auf die Verflüchtigung des Arsentrichlorides aus stark salzsaurer Lösung gründen. Von diesen Methoden geben wir nun, was Schnelligkeit der Ausführung, Anwendbarkeit reiner Materialien und Einfachheit des Apparates anbelangt, unbedingt einer Methode den Vorzug, welche kürzlich in unserem Laboratorium näher studiert wurde<sup>4</sup>, und welche auf der gleichzeitigen Einwirkung von starker Salzsäure und Bromkalium auf das Arsensalz beruht.

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> *Amer. chem. Journ.* 13, 431.

<sup>3</sup> *Amer. chem. Journ.* 7, 342.

<sup>4</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung von GOOCH und PHELPS.

Um das Kupfer für diesen Prozeß vorzubereiten, genügt es, nicht mehr wie 1 g Substanz in etwas verdünnter Salpetersäure aufzulösen, dann 2—3 ccm starke Schwefelsäure hinzuzufügen und die Lösung so weit einzudampfen, bis beträchtliche Mengen Schwefelsäuredämpfe entweichen. Eine einzige derartige Behandlung genügt, um die Salpetersäure so vollständig zu entfernen, daß bei dem folgenden Prozeß im MARSHSchen Apparat keine Einwirkung derselben mehr bemerkbar wird. Der konzentrierte Rückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst und in den Destillationskolben mit einer gleichen Menge stärkster Salzsäure (spez. Gew. 1.20) übergespült. Das ganze Volumen der Lösung soll dabei 10 ccm nicht übersteigen. Der 40—50 ccm fassende Kolben wird unter  $45^{\circ}$  geneigt und mittels eines Gummistopfens eine umgebogene Pipette eingeführt, welche als Destillationsrohr dient. Das untere senkrecht stehende Ende derselben taucht in 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 Teil konzentrierte HCl, 1 Teil  $H_2O$ ), die sich in einem Reagenzrohr befindet; dieses wird in einen mit Wasser gefüllten ERLÉNMEIERSchen Kolben gestellt und gekühlt. Hierauf bringe man 1 g Bromkalium in den Kolben und setze die Destillation fast bis zum vollständigen Verdampfen der Flüssigkeit fort, wozu 3—4 Minuten erforderlich sind. Der Kolben wird dann ausgewaschen, das erste Destillat mit frischem Bromkalium wiederum in den Kolben gebracht und nochmals destilliert. In der Vorlage befindet sich diesmal reines Wasser. Diese zweite Destillation dient hauptsächlich dazu, die bei der ersten Destillation mit übergegangenen Spuren von Kupfer zu entfernen. Das Hinzufügen von frischem Bromkalium ist, wie Versuche gezeigt haben, hierbei absolut notwendig, denn das bei dem Prozeß freiwerdende Brom oxydiert das in der Vorlage befindliche Arsen wieder, wodurch es nicht flüchtig wird und daher neue Mengen des Reduktionsmittels erfordert. Im letzten Destillat muß das freie Brom wieder in Bromwasserstoffsäure übergeführt werden, bevor die Lösung in den MARSHSchen Apparat gebracht wird. Am besten und einwandfrei gelingt dies durch Hinzufügen einer geringen Menge Zinnchlorür, das in halbverdünnter Salzsäure gelöst und zur Entfernung eventuellen Arsens längere Zeit in salzsaurer Lösung gekocht wurde. Das Arsen wird durch Zinnchlorür sofort in die dreiwertige Form übergeführt. SANGER hat gezeigt, daß geringe Mengen von Arsen durch den MARSHSchen Prozeß vollständig verflüchtigt werden, auch wenn das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorliegt. Nach unseren Erfahrungen wird diese Verflüchtigung



des Arsens durch die Einführung des Zinnchlorürs so beschleunigt, daß der Spiegel nach 5—10 Minuten erscheint. Nach einer halben Stunde ist er vollständig abgeschieden, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, nachdem die Reaktion 20 Minuten im Gang war, nach den Angaben von SCHMIDT,<sup>1</sup> noch ein wenig Zinnchlorür in den Kolben zu bringen. Auch sei daran erinnert, daß das Zinnchlorür beim MARSHSchen Prozeß nach SCHMIDT nicht nur das Arsen nicht zurückhält, wie so viele andere Metallsalze, sondern im Gegenteil den Prozeß beschleunigt, und schließlic auch noch den Teil des Arsens in die Wasserstoffverbindung überführt, der sich eventuell während des Prozesses selbst in metallischer Form auf dem Zink niedergeschlagen hat.

Bei der Darstellung des Spiegels haben wir im wesentlichen den von SANGER angegebenen Apparat angewandt. Nur fanden wir es vorteilhaft, den Entwicklungsapparat mit Zink, welches durch Einbringen in eine Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen war, zu beschicken, anstatt mit reinem Zink. Hierdurch wird das Zink der Einwirkung der Schwefelsäure zugänglicher, während die Gegenwart des Kupfers, welches natürlich im MARSHSchen Apparat absolut zu vermeiden ist, im Entwicklungsapparat ohne Schaden ist. Ja es würden sogar, falls das angewandte Zink und die Säure nicht absolut frei von Arsen sein sollten, diese Spuren durch das Kupfer zurückgehalten werden. Bei der Bildung des Spiegels schien es vorteilhaft, die Stelle der Glasröhre, welche erhitzt werden sollte, mit einem kurzen, dünnwandigen Rohr von Eisen oder Nickel, das etwas weiter war als die Glasröhre, zu umgeben. Dieses Rohr berührte das Glasrohr lediglich an den Enden, welche durch Umbiegen des Metallbleches etwas verengt waren. Hält man diese äußere Metallröhre auf niedere Rotglut, so verhindert man am besten die Bildung eines zweifachen Spiegels, entsprechend den beiden allotropen Modifikationen des Arsens; diese entstehen besonders leicht, wenn größere Mengen von Arsen vorliegen. Außerdem ist der Ersatz der meistens im MARSHSchen Apparat angewandten Schwefelsäure durch Salzsäure notwendig. Allerdings herrscht die Ansicht, daß Salzsäure beim MARSHSchen Prozeß Schwierigkeiten verursacht. Doch konnten wir niemals einen Beleg für die Entstehung eines Zinkspiegels im Erhitzungsrohr erhalten; auch war sonst niemals eine unbequeme Nebenreaktion bei der Anwendung reiner Salzsäure

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 353.

bemerkbar. Natürlich muß die angewandte Salzsäure frei von Arsen sein, und zwar nicht nur dem Namen nach, wie es oft der Fall ist bei der sogenannten arsenfreien Salzsäure des Handels.

Das für unsere Versuche angewandte Kupfer wurde durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung reinsten Kupfersulfates erhalten, und zwar wurde die elektrolytische Abscheidung unterbrochen, bevor das Kupfer aus der Lösung vollständig niedergeschlagen war. Das auf diese Weise erhaltene Kupfer schien absolut arsenfrei zu sein. Dieses Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, Arsen in der fünfwertigen Form zugefügt, und der Prozeß der Trennung des Arsens vom Kupfer und die Überführung in den Spiegel in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Resultate sind wie folgt zusammengestellt:

Angewandtes Kupfer	Angewandtes Arsen	Stärke des Spiegels nach Schätzung durch Vergleich mit einem Normalspiegel	Fehler
g	mg	mg	mg
0.7	—	—	—
0.5	0.005	0.003	−0.002
0.5	0.010	0.013	+0.003
0.35	0.020	0.015	−0.005
0.3	0.030	0.030	—
0.43	0.040	0.035	−0.005
0.44	0.050	0.040	−0.010

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Methode anwendbar ist, um mit Schärfe geringe Mengen von Arsen in Kupfer nachzuweisen, und selbst bei Beträgen von weniger als 0.05 mg mit ziemlich annähernder Genauigkeit abzuschätzen. Wie auch SANGER betont hat, sind die Normalspiegel, selbst wenn sie mit aller Sorgfalt dargestellt werden, oft doch ziemlich verschieden. Bei der Schätzung von Spiegeln, die nur ungefähr 0.05 mg Arsen enthalten, ist daher die Genauigkeit sowohl durch den Vergleich, wie auch durch die Verschiedenheit der Spiegel an sich oft sehr beeinträchtigt.

Soll eine Kupferprobe untersucht werden, die mehr als 0.05 mg Arsen enthält, so ist es zweckmäßig, die abgemessene Lösung, welche das Arsen enthält, nach und nach in bestimmten Mengen in den Reduktionskolben einzuführen, um dann nach der in Zwischenräumen von 10 Minuten beobachteten Bildung des Spiegels beurteilen zu können, ob der Teil der eingeführten Lösung für die Abschätzung



des Arsens genügt, oder ob die ganze Menge der Lösung hierzu erforderlich ist.

Wir fügen die Resultate mehrerer Analysen von Proben käuflichen Kupfers bei. Alle sind elektrolytisch dargestellt, und die beiden letzten Proben dürfen wahrscheinlich als das reinste, elektrolytisch dargestellte Kupfer, das im Handel erhältlich ist, betrachtet werden.

	Angewandtes Kupfer	Gefundenes Arsen	Prozent- gehalt an Arsen
	g	mg	
Probe A	0.3	0.015	0.005
" B	0.3	0.030	0.010
" C	1.0	0.018	0.0018
" C	1.0	0.015	0.0015
" D	1.0	0.005	0.0005
" D	1.0	0.005	0.0005

*Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1894.

## Jodometrische Bestimmung der Tellursäure.

Von

F. A. GOOCH und J. HOWLAND.<sup>1</sup>

Bei seinen wertvollen und ausgedehnten Untersuchungen über die volumetrische Bestimmung des Tellurs hat BRAUNER<sup>2</sup> auch die Einwirkung von Jod auf tellursaures Alkali untersucht. Er fand, daß die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur langsam und unvollständig vor sich geht, daß sie indessen vollständig ist bei 100° und bei Gegenwart eines genügenden Überschusses von Jod. Allein die richtige Abschätzung dieses Überschusses, der nicht direkt an der Reaktion teilnimmt, ist so schwierig, daß die Methode für die Bestimmung des Tellurs praktisch nicht anwendbar ist. Bei den Schwierigkeiten, welche der Oxydation des Tellurs in alkalischer Lösung entgegenstehen, ist es wohl natürlich, den Versuch in umgekehrter Weise auszuführen, und zu untersuchen, ob sich Tellursäure durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in saurer Lösung reduzieren läßt. Zunächst sahen wir, daß die Tellursäure reduzierbar war, indessen gelang es uns nicht, zu verhindern, daß diese Reduktion zu weit ging. Eine Lösung von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, 3 g Kaliumjodid in 90 ccm Wasser, mit etwas mehr als 0.1 g Tellursäure versetzt, wurde beim Kochen dunkel und schied dann graue krystallinische Schuppen neben freiem Jod ab. Bei der Titration des letzteren mit Natriumthiosulfat ergaben sich 20% mehr, als die Theorie unter der Annahme erforderte, daß die Reduktion nicht weiter als bis zur tellurigen Säure gehen würde. Ein zweiter Versuch, bei welchem anstatt längeren Kochens die Lösung 15 Minuten in einem geschlossenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde, in der Vermutung, daß die Gegenwart von freiem Jod eine zu weit gehende Reduktion des Tellurs verhindern würde, — ergab eine Abscheidung von 6% freiem Jod mehr, als der Annahme, daß tellurige Säure das einzige Reduktionsprodukt ist, entsprach. In diesem Falle wurde die Titration des freien Jod mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart der reduzierten tellurigen

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* (1891) 58, 258.



Säure ausgeführt. Aus anderen Versuchen ergab sich nämlich, daß die Titration des Jod sehr wohl bei Anwesenheit von freier telluriger Säure ausgeführt werden kann, wenn nur die Lösung kalt und verdünnt ist. Auch scheint es vorteilhaft, beim Schluß der Reaktion das Thiosulfat in geringem Überschuß zuzugeben, und dann den Farbumschlag durch Zurücktitrieren mit Normaljodlösung herbeizuführen. Selbst unter den günstigsten Verhältnissen wirkt Natriumthiosulfat etwas auf tellurige Säure ein, bevor die Jodlösung ganz entfärbt ist. Bei der Rücktitration mit Normaljodlösung geht die Reaktion langsam vor sich, wenn auch schliesslich der Farbumschlag sehr deutlich ist. Ist die Lösung heiss, so wird flockiges Tellur durch das Thiosulfat gefällt.

Die ausserordentlich starke Wirkung des Jodids führte zum Ersatz desselben durch Kaliumbromid. Dieses Reagenz erwies sich als sehr vorteilhaft bei der Reduktion der Arsensäure, wie in den vorhergehenden Abhandlungen gezeigt wurde. Der günstige Ausfall einiger entsprechender Vorversuche bei der Tellursäure veranlafte uns nun, zunächst eine Tellurlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, zu welchem Zwecke Tellurdioxyd durch Oxydation von reinem krystallisierten Tellur mittels Salpetersäure und Erhitzen des Produktes bei Rotglut dargestellt wurde. Dasselbe wurde dann sorgfältig abgewogen, in wenigen Cubikcentimetern starker Kalilauge aufgelöst, und die tellurige Säure durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefällt. Den Niederschlag löste man dann in 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure auf, behandelte die so erhaltene Lösung mit Kaliumpermanganat im Überschuß, neutralisierte den Braunstein und den Überschuß des Permanganats durch Zusatz von Oxalsäure zur heissen Lösung und zerstörte hierauf den Überschuß von Oxalsäure durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Permanganatlösung, bis die rote Farbe eben bestehen blieb. Für die Versuche, welche die Inangriffnahme grösserer Mengen Tellurs erforderten, wurde jede Probe für sich in der beschriebenen Weise hergestellt. Waren geringere Mengen erforderlich, so wurde nur eine Probe bereitet, die erhaltene Lösung mit einem halben Liter Wasser verdünnt und vermittelt einer Bürette bestimmte Teile von dieser Normallösung entnommen.

Das Äquivalentgewicht des Tellurs ist, wie BRAUNER<sup>1</sup> gezeigt hat, ausserordentlich wechselnd, je nach den Bestimmungsmethoden

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* (1889), 382.

dieser Konstante und Art der Darstellung des Materials. Wir verwandten Proben des Tellurdioxyds, deren Äquivalentgewicht nach BRAUNERS vorzüglicher Methode vermittelst Oxydation durch Kaliumpermanganat zunächst bestimmt wurde. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei der Reihe I wurde die alkalische Lösung des Oxyds auf 100 ccm verdünnt und die Oxydation durch Normalpermanganatlösung, welche wir im Überschufs zusetzten, bewirkt. Mit verdünnter Schwefelsäure wurde neutralisiert, noch 5 ccm derselben hinzugefügt, dann erhitzt, und Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt in geringem Überschufs zugegeben, um den Braunstein und das noch vorhandene Permanganat zu zerstören. Den Überschufs an Oxalsäure nahmen wir dann sorgfältig mit Permanganatlösung zurück. Bei der Reihe II wurde die alkalische Tellurdioxydlösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, 1 ccm der Säure hinzugefügt und die Oxydation dann gerade so wie bei Reihe I ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß sie bei Gegenwart eines geringen Überschusses von Schwefelsäure stattfand, anstatt in alkalischer Lösung. Die Permanganatlösung wurde mit Bleioxalat eingestellt.

	Angewandtes TeO <sub>2</sub> g	Für die Oxydation erforderter Sauer- stoff	Molekulargewicht von TeO <sub>2</sub> (O=16)	Mittel
I.	0.1200	0.01202	159.7	158.89
	0.0783	0.00785	159.6	
	0.0931	0.00940	158.7	
	0.1100	0.01119	158.0	
	0.0904	0.00909	159.5	
	0.1065	0.01078	157.8	
II.	0.0910	0.00935	159.2	159.03
	0.0910	0.00910	159.9	
	0.0911	0.00924	157.7	
	0.0913	0.00915	159.6	
	0.0912	0.00915	159.4	
	0.0914	0.00923	158.4	

Der mittlere Wert dieser Bestimmungen ergibt für das Tellurdioxyd, welches wir benutzten, ein Molekulargewicht von ungefähr 159, und für das Element Tellur ein Atomgewicht von 127 (O=16). Nach BRAUNER ist hierbei eine Korrektur zu berücksichtigen, wegen der



leichten Zersetzbarkeit des Permanganats bei der Oxydation. Bei den Versuchen der Reihe A findet die Oxydation in alkalischer Lösung unter Bedingungen statt, unter welchen wir keinen Beweis dafür haben, daß für die Oxydation nicht verbrauchter Sauerstoff in irgend welcher nachweisbarer Menge aus dem Permanganat frei wird. Bei den Versuchen der Reihe B war der Überschufs von Schwefelsäure auf das geringste Mafs beschränkt. Denn wie in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> aus unserem Laboratorium gezeigt wurde, trägt ein großer Überschufs von Schwefelsäure hauptsächlich zur Zersetzung des Permanganats bei. Wir glauben daher, wenigstens vorläufig, in diesem Fall die Resultate vorstehender Analysen ohne Korrektion als richtig annehmen zu dürfen.

Zu weiteren Versuchen wurde dann Tellursäure, welche nach der oben angegebenen Methode dargestellt war, in den unten beschriebenen Destillationsapparat mit 3 g Bromkalium gebracht und mit halbverdünnter Schwefelsäure (auf 50 ccm Lösung 10 ccm Schwefelsäure) versetzt. Während die Lösung kochte, strich ein Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat, um das Brom auszutreiben. Dieses wurde in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen von Tellur fanden wir es vorteilhaft, die Tellursäure in dem Destillationsapparat selbst darzustellen und den in Freiheit gesetzten Sauerstoff und Ozon durch Kochen zu vertreiben, bevor zur weiteren Verarbeitung übergegangen wurde. Der von uns benutzte Apparat bestand aus einer Voitschen Gaswaschflasche als Destillationskolben, mit angeschmolzenem inneren Rohr und eingeschliffenem Ableitungsrohr, welches direkt an das innere Rohr einer DREXELSchen Waschflasche angeschmolzen war. An die äußere Röhre der letzteren schloß sich ein WILL-VARRENTRAPPScher Absorptionsapparat. Die Waschflaschen und die Absorptionskugeln enthielten eine Lösung von 3 g Jodkalium, und die erste wurde während der Destillation mit kaltem Wasser gekühlt. Fast alles Brom wurde in der Flasche absorbiert, nur Spuren gelangten bis in die Kugeln.

Die Resultate unserer Versuche sind wie folgt zusammengestellt (Te = 127, O = 16):

<sup>1</sup> GOOCH und DANNER, *Amer. Journ. Science* [Sill.] 44, 301.

	Volum bei Anfang der Reaktion	Volum bei Schluß der Reaktion	Angewandtes TeO <sub>2</sub>	Gefundenes TeO <sub>2</sub>	Fehler
	ccm	ccm	g	g	
1	50	20	0.0102	0.0098	−0.0004
2	50	20	0.0102	0.0099	−0.0003
3	50	20	0.0102	0.0098	−0.0004
4	50	20	0.0102	0.0098	−0.0004
5	100	40	0.1000	0.0994	−0.0006
6	80	40	0.1001	0.1001	—
7	100	20	0.1002	0.1001	−0.0001
8	50	20	0.10000	0.1003	+0.0003
9	50	25	0.5011	0.5008	−0.0003
10	50	25	0.5002	0.5006	+0.0004
11	50	25	0.5000	0.4998	−0.0002
12	50	20	0.5000	0.4994	−0.0006

Die Versuchsergebnisse stimmen recht gut unter einander überein, und ebenso mit der Annahme, daß das Atomgewicht des Tellurs = 127 zu setzen ist. Offenbar geht der Reduktionsvorgang durch die Bromwasserstoffsäure bei der Destillation gleichmäßig vor sich und scheint daher sehr geeignet für die Reduktion der Tellursäure zur tellurigen Säure. Wegen der Bildung von Tellurtetrabromid in der konzentrierten Lösung ist es nicht möglich, nach der Farbe den Punkt zu erkennen, bei welchem alles Brom überdestilliert ist. Nach den vorliegenden Versuchen genügt es aber, die Lösung von einem Volum von 50 ccm auf 25 ccm einzudampfen, während auch eine Konzentration von 100 ccm auf 20 ccm scheinbar nicht schädlich ist.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale College. New-Haven, Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1894.



# Über die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff.

Von

KARL SEUBERT und R. ROHRER.<sup>1</sup>

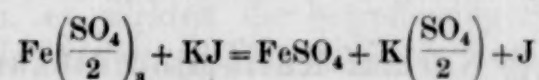
(Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Mit 4 Kurventafeln im Text.

Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Masse der aufeinander wirkenden Stoffe, Verdünnung und Temperatur ist vor einiger Zeit Gegenstand einer Mitteilung gewesen;<sup>2</sup> die Untersuchung, über deren wesentlichste Ergebnisse nachstehend berichtet werden soll, bezweckte festzustellen, ob und in welcher Weise die Reaktion durch die Natur der an das Eisen gebundenen Säure beeinflusst wird. Als nächstliegend erschien die Ausdehnung der Versuche auf das Ferrisulfat, da die Anwendung der jodometrischen Eisenbestimmung sich vorzugsweise auf dieses und das Chlorid erstreckt.

## Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid in neutraler Lösung.

Es konnte angenommen werden, daß die normale Reaktion, analog wie beim Eisenchlorid, nach der Gleichung



verlaufe. Dementsprechend wurden Lösungen dargestellt, welche die durch obige Formel ausgedrückten Mengen Ferrisulfat und Kaliumjodid in Decigrammen im Liter enthielten; sie werden in der Folge der Kürze halber als „ $\frac{1}{10}$  normal“ und „äquivalent“ bezeichnet werden, was allerdings nur eben in Hinsicht auf diese Reaktion statthaft ist. Um die Ergebnisse mit denen der früheren Versuche vergleichbar zu machen, wurde, der Formel  $\text{FeCl}_3$  entsprechend, auch jene des Ferrisulfates auf 1 Atom Eisen reduziert und deshalb der etwas unbequeme Ausdruck  $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$  statt der hierfür üblichen Doppelformel geschrieben.

<sup>1</sup> R. ROHRER, Zur Kenntnis der Einwirkung von Ferrisulfat und Ferriacetat auf Jodkalium und Jodwasserstoff. Inaug.-Dissert. Tübingen 1894.

<sup>2</sup> KARL SEUBERT und A. DORRER, *Diese Zeitschr.* 5, 339 und 411.

### $\frac{1}{10}$ Normal-Ferrisulfatlösung,

19.961 g Ferrisulfat im Liter oder 0.019961 g im Kubikcentimeter enthaltend, wurde dargestellt durch Auflösen der erforderlichen Menge Eisen in Form von Eisenhydroxyd in der berechneten Menge Schwefelsäure.

70 g sublimiertes wasserfreies Eisenchlorid (von KAHLBAUM in Berlin) wurden in 2 l Wasser gelöst und in der Lösung gewichtsanalytisch der Eisengehalt bestimmt. Zur Bereitung der Ferrisulfatlösung wurde sodann die berechnete Menge Chloridlösung abgemessen, mit Ammoniak gefällt, das Eisenhydroxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und die erforderliche Menge Schwefelsäure in Form von Normal-Schwefelsäure zugegeben. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterblieb das Ferrisulfat als eine harzige Masse, die sich in kaltem Wasser zu einer klaren bräunlichgelben Flüssigkeit löste. Es wurde zunächst etwas weniger als die berechnete Menge Wasser zugegeben, der Eisen- und Schwefelsäuregehalt wiederholt gewichtsanalytisch bestimmt und auf Grund dieser Analysen die Einstellung auf  $\frac{1}{10}$  normal vorgenommen.

Zur Bestätigung der Richtigkeit wurden 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n.-Ferrisulfatlösung mit 3 g Kaliumjodid und 20 ccm n.-Schwefelsäure versetzt, auf 100 ccm verdünnt und nach einer Stunde das freigewordene Jod titriert. Verbraucht wurde hierzu genau die berechnete Menge von 10.0 ccm  $\frac{1}{10}$  n.-Natriumthiosulfat, entsprechend 0.05588 g Eisen.

### $\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumjodidlösung

wurde durch Auflösen von 16.557 g getrocknetem, reinem Kaliumjodid auf 1 l dargestellt. 1 ccm dieser Lösung enthält 0.016557 g KJ und 0.012654 g gebundenes Jod.

Zur Darstellung von

### $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung

wurden 24.762 g des krystallisierten Salzes zum Liter gelöst. 1 ccm enthält demnach 0.024762 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und entspricht 0.012654 g, oder  $\frac{1}{10}$  mg-Atom Jod.

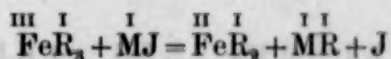
### Stärkelösung,

als Indikator wurde durch Verkleisterung von 2 g Weizenstärke in etwa 1 l Wasser und Filtrieren der heißen Flüssigkeit bereitet und häufig erneuert.

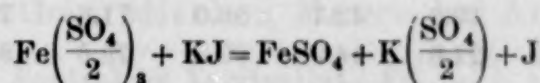


Hinsichtlich der Ausführung der Versuche, sowie der Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse sei auf die betr. Angaben in der früheren Abhandlung<sup>1</sup> verwiesen, da sich das hier eingehaltene Verfahren eng an das bei den Versuchen mit Eisenchlorid befolgte anschloß.

So wurde auch hier angenommen, daß der theoretisch vollständige Verlauf der Reaktion entsprechend der Gleichung



erfolge, im vorliegenden Falle also



und entsprechend für Jodwasserstoff.

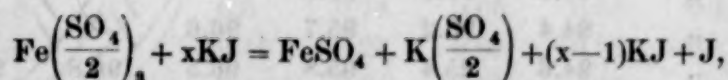
Die so von 1 Atom dreiwertigem Eisen im günstigsten Falle in Freiheit gesetzte Menge von 1 Atom Jod oder die aus einem Molekül Jodid,  $\overset{\text{I}}{\text{MJ}}$ , höchstens zu erhaltende gleiche Menge von freiem Jod wurde = 100 gesetzt und die in den einzelnen Versuchen wirklich erhaltenen Jodmengen in Prozenten dieser GröÙe ausgedrückt.

Die Konzentration war, wo nicht ausdrücklich anders angegeben,  $\frac{1}{100}$  normal, d. h. es wirkten die betreffenden Stoffe, ausgedrückt in mg-Äquivalenten, bzw. mg-Molekülen, in 100 ccm Gesamtvolum der Lösung aufeinander ein.

#### Der Einfluß der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Der Einfluß der Zeit auf den Verlauf der Reaktion wurde in verschiedenen Verhältnissen der wirkenden Massen untersucht.

In Wechselwirkung wurden gebracht:

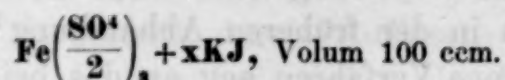


wobei x den Wert 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 hatte.

Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen kurz wiedergegeben:

<sup>1</sup> l. c. S. 341 u. ff.

1 Äquivalent Ferrisulfat mit wechselnden Äquivalenten Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum:



Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge von 1 mg-Atom bei Anwendung von

1 Äquivalent Ferrisulfat =  $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$  auf

Zeit	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	6 KJ
15 Min.	11.4	26.3	40.6	56.0	66.0	73.5
30 "	14.0	35.8	47.8	62.5	72.5	78.5
1 Stunde	19.0	42.7	56.0	71.6	79.5	84.0
2 Stunden	24.0	44.9	60.5	76.0	84.9	89.3
3 "	26.6	47.0	63.7	78.9	—	91.0
4 "	28.0	48.4	67.5	79.9	87.2	92.5
5 "	29.0	50.0	—	—	—	—
6 "	30.0	51.3	71.0	83.5	89.1	—
7 "	30.8	52.2	—	—	—	—
8 "	31.4	53.0	73.8	85.6	89.5	92.8
9 "	32.0	55.0	—	—	—	—
10 "	32.6	56.0	75.7	86.6	91.1	93.2
15 "	35.0	61.4	—	—	—	—
18 "	36.4	62.1	81.5	87.0	91.2	93.3
24 "	38.6	64.5	82.0	87.5	91.5	93.2
41 "	39.6	—	—	—	—	—
42 "	39.5	—	—	—	—	—
48 "	39.4	67.7	82.6	87.6	91.4	93.4
240 "	39.6	—	—	—	—	—

Zeit	7 KJ	8 KJ	9 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ
15 Min.	79.0	83.2	87.5	91.6	94.7	96.0
30 "	83.5	87.5	91.3	94.3	96.1	97.4
1 Stunde	89.0	92.1	94.6	95.7	96.5	97.6
2 Stunden	92.7	—	95.6	—	—	—
3 "	93.2	94.3	—	96.5	96.8	—
6 "	94.5	95.0	95.8	—	—	—
8 "	94.4	95.2	95.7	96.6	—	—
10 "	94.6	95.4	95.8	96.5	96.8	97.6
18 "	94.5	95.3	95.9	96.5	—	—
24 "	94.7	95.4	95.9	96.6	—	—
48 "	94.7	95.5	95.9	96.6	—	97.6

Die geringe Zunahme des freien Jods mit der Zeit bei den Versuchen mit 20 Mol. Kaliumjodid deutet darauf hin, daß wohl hiermit überhaupt ein Endzustand erreicht ist. In der That er-



gaben Versuche mit noch größeren Mengen Kaliumjodid keine Erhöhung der Jodausscheidung. Es wurde beobachtet bei

Zeit	30 KJ	40 KJ	50 KJ
15 Min.	97.6	97.6	97.6
30 „	—	—	97.7
1 Stunde	—	97.6	—
4 Stunden	97.6	—	—
6 „	—	97.6	—
10 „	97.6	97.6	97.7
48 „	97.6	97.6	97.9

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge bei Anwendung von

$$1 \text{ Äquivalent Ferrisulfat} = \text{Fe} \left( \frac{\text{SO}_4}{2} \right)_2 \text{ auf}$$

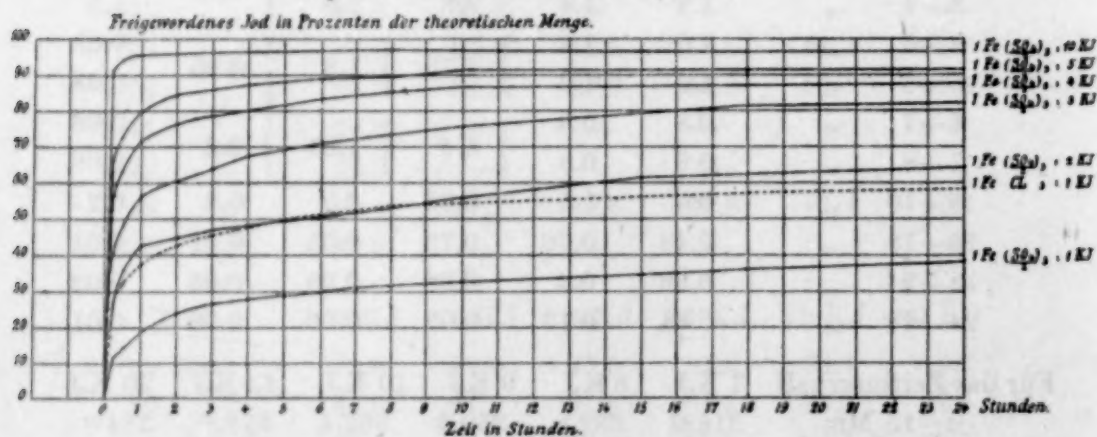
Für das Zeitintervall	1 KJ	2 KJ	3 KJ	4 KJ	5 KJ	6 KJ
0—15 Min.	45.6	105.2	162.4	224.0	264.0	294.0
15—30 „	10.4	38.0	28.8	26.0	26.0	20.0
30'—1 Stunde	10.0	13.8	16.4	18.2	14.0	11.0
1—2 Stunden	5.0	2.2	4.5	4.4	2.6	5.3
2—3 „	2.6	2.1	3.2	2.9	} 2.55	1.7
3—4 „	1.4	1.4	3.8	1.0		1.5
4—5 „	1.0	1.6	} 1.75	} 1.8	} 0.95	0.08
5—6 „	1.0	1.3				0.08
6—7 „	0.8	0.9	} 1.4	} 1.05	} 0.2	0.08
7—8 „	0.6	0.8				0.08
8—10 „	0.6	1.5	0.85	0.5	0.8	0.2
10—18 „	0.48	0.76	0.75	0.05	0.01	0.01
18—24 „	0.36	0.4	0.08	0.08	0.05	0.02
24—48 „	0.04	0.13	0.03	0.00	0.00	0.01

Für das Zeitintervall	7 KJ	8 KJ	9 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ
0—15 Min.	316.0	332.8	350.0	366.4	378.8	384.0
15—30 „	18.0	17.2	15.2	10.8	5.6	5.6
30'—1 Stunde	11.0	9.2	6.6	2.8	0.8	0.4
1—2 Stunden	3.7	0.74	1.0	0.55	0.15	—
2—3 „	0.5	0.74	0.05	0.55	0.15	—
3—4 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
4—5 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
5—6 „	0.44	0.24	0.05	0.02	—	—
6—7 „	—0.05	0.1	—0.05	0.02	—	—
7—8 „	—0.05	0.1	—0.05	0.02	—	—
8—10 „	—0.1	0.1	0.05	—0.05	—	—
10—18 „	—0.01	—0.01	0.01	—	—	—
18—24 „	0.03	0.02	—	0.02	—	—
24—48 „	—	0.00	—	—	—	—

Eine Vergleichung der vorstehenden Tabellen mit den entsprechenden, für die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Kaliumjodid geltenden<sup>1</sup>, läßt leicht erkennen, daß der Verlauf hier zunächst ein erheblich langsamerer ist, als beim Chlorid, namentlich in den Versuchsreihen mit geringerem Überschuß an Kaliumjodid; die Zunahme an freiem Jod schreitet freilich länger fort, aber die im Endzustande, der hier etwas später erreicht wird, vorhandenen Mengen an freiem Jod bleiben stark hinter den für das Ferrichlorid ermittelten Werten zurück. Am deutlichsten zeigt sich dies bei graphischer Darstellung der Versuchsergebnisse. Die Kurven zeigen dann im allgemeinen den Charakter der früheren, für das Chlorid erhaltenen, aber sie steigen weniger steil an und verlaufen auch nach der Hauptbiegung noch stärker ansteigend, auch liegen sie unter den entsprechenden Kurven für Eisenchlorid, wie ein Blick auf die in nachstehender Kurventafel in punktierter Linie eingezeichnete Kurve 1 FeCl<sub>3</sub> : 1 KJ zeigt, die in der Nähe der Kurve 1 Fe ( $\frac{\text{SO}_4}{2}$ )<sub>3</sub> : 2KJ verläuft.

### Kurventafel I.

*Einfluss eines Ueberschusses an Kaliumjodid.*



Um die für den Zeitpunkt von 18 Stunden erhaltenen Gleichgewichtszustände, die sehr angenähert Endzustände darstellen, der beiden Versuchsreihen vergleichen zu können, wurden den vorstehenden Tabellen die betr. Zahlen für das Ferrisulfat entnommen und durch eine Anzahl Versuche mit 1.25—1.5—1.75—15—20—40—50 Mol. Kaliumjodid, je für die Dauer von 18 Stunden, ergänzt; zur Erleichterung der Übersicht sind die für Eisenchlorid beobachteten entsprechenden Werte in nachstehender Tabelle mit aufgenommen.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 346 und 348.



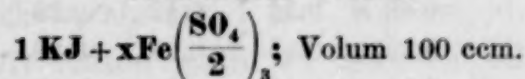
Bei Anwendung eines Äquivalentes Ferrisulfat =  $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$  auf

Mol. KJ Zeit 18 St.	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge	( $\text{FeCl}_3 + x\text{KJ}$ )	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. KJ, in % der theor. Menge
1 KJ	36.4	57.5	36.4
1.25 "	47.5	64.9	44.4
1.50 "	50.9	72.3	13.6
1.75 "	58.9	78.5	32.0
2 "	62.1	83.3	12.8
3 "	81.5	92.0	19.4
4 "	87.0	93.8	5.5
5 "	91.5	95.1	4.5
6 "	93.4	95.3	1.9
7 "	94.5	95.4	1.1
8 "	95.4	96.5	0.9
9 "	95.8	96.4	0.4
10 "	96.4	96.0	0.6
15 "	96.8	—	0.08
20 "	97.6	—	0.16
30 "	97.6	—	0.0
40 "	97.6	—	0.0
50 "	97.9	96.6	0.03

Hieraus ergibt sich, daß die Gleichgewichtszustände nach 18 Stunden beim Ferrisulfat für einen mäßigen Überschuß von Kaliumjodid eine erheblich geringere Menge an freiem Jod aufweisen, als beim Chlorid; von 6 Mol. KJ an wird der Unterschied geringfügig und von 10 KJ an sind die Werte innerhalb der Versuchsfehlergrenze die gleichen wie dort. Die theoretische Menge von einem Atom freiem Jod wird auch hier nicht erreicht, selbst bei sehr starkem Überschuß an Kaliumjodid; die äußerste Grenze beträgt wie beim Chlorid etwa 97 Proz. der aus der Umsetzungsgleichung abzuleitenden. Eine graphische Darstellung dieser Endzustände findet sich unten auf Kurventafel IV.

#### Verlauf der Reaktion bei Überschuß von Ferrisulfat.

1 Mol. Kaliumjodid mit wechselnden Mengen Ferrisulfat bei gleichbleibendem Volum:



Die Ausführung der Versuche geschah in analoger Weise, wie bei der vorhergehenden Reihe, doch mußte hier das freigewordene Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden, da es sich zum

Teil in fester Form ausschied und außerdem der Prozess während der Titration weiterging.

Es wurde hier die Untersuchung auf 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Äquivalente Ferrisulfat beschränkt; die Ergebnisse finden sich in nachstehenden Tabellen und auf Kurventafel II zusammengestellt.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge von 1 mg-Atom bei Anwendung von

1 Mol. Kaliumjodid = KJ auf x Äquivalente Ferrisulfat =  $x\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$ :<sup>1</sup>

Zeit	1 Fe	2 Fe	3 Fe	4 Fe	5 Fe	10 Fe
15 Min.	11.4	17.2	23.9	26.2	29.0	37.3
30 „	14.0	22.4	27.2	29.5	35.3	43.2
1 Stunde	19.0	26.9	31.7	36.0	41.7	49.5
2 Stunden	24.0	31.5	36.1	40.2	45.4	56.8
3 „	26.6	34.1	40.7	43.2	47.1	61.0
4 „	28.0	36.7	42.1	45.9	49.8	62.5
5 „	29.0	38.5	45.1	48.8	52.7	63.0
6 „	30.0	39.3	47.3	50.7	53.2	64.1
8 „	31.4	42.4	49.5	53.2	56.8	65.2
18 „	36.4	48.0	52.8	56.1	58.8	69.9
24 „	38.6	48.9	55.0	58.4	60.7	72.9
46 „	39.6	51.6	56.3	—	62.0	—
48 „	39.6	52.4	56.3	60.0	64.5	74.2

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je eine Stunde und Prozente der theoretischen Menge bei Anwendung von

1 Mol. Kaliumjodid auf x Äquivalente Ferrisulfat =  $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$ :

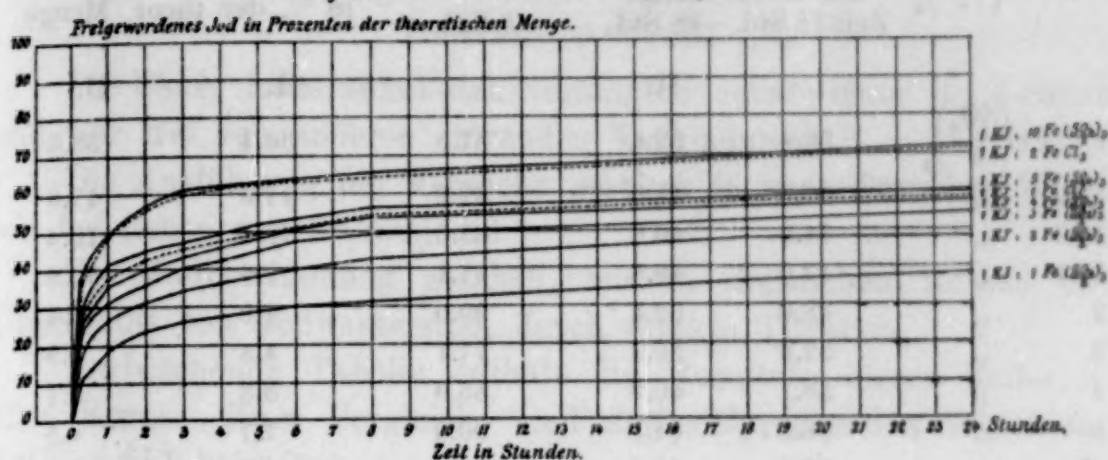
Für das Zeitintervall	1 Fe	2 Fe	3 Fe	4 Fe	5 Fe	10 Fe
0—15 Min.	45.6	68.8	95.6	104.8	116.0	149.2
15—30 „	10.4	20.8	26.8	13.2	25.2	23.6
30'—1 Stunde	10.0	9.0	11.0	13.0	12.8	12.6
1—2 Stunden	5.0	4.6	4.4	4.2	3.7	7.3
2—3 „	2.6	2.6	4.6	1.0	1.7	4.2
3—4 „	1.4	2.6	1.4	2.7	2.7	1.5
4—5 „	1.0	1.8	3.0	2.9	2.9	0.5
5—6 „	1.0	0.8	2.2	1.9	0.5	1.1
6—7 „	0.8	1.65	0.85	1.25	1.8	0.55
7—8 „	0.6	1.65	0.85	1.25	1.8	0.55
8—10 „	0.48	0.56	1.66	0.29	0.15	1.40
10—18 „	0.48	0.56	0.42	0.29	0.15	0.59
18—24 „	0.36	0.15	0.54	0.38	0.32	0.50
24—48 „	0.04	0.15	0.05	0.07	0.15	0.05

<sup>1</sup> Der Einfachheit des Satzes halber ist hier und später am Kopfe der Spalten statt  $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$  nur Fe angegeben.



## Kurventafel II.

Einfluss eines Ueberschusses an Ferrisulfat.



Wie ein Vergleich dieser Tabellen mit den entsprechenden für Eisenchlorid<sup>1</sup> oder noch besser Kurventafel II, in welche auch die Kurven für 1 KJ : 1 FeCl<sub>3</sub> und 2 FeCl<sub>3</sub> in punktierten Linien eingetragen sind, zeigt, verläuft auch hier die Umsetzung etwas langsamer und weniger vollständig, als unter sonst analogen Bedingungen mit Ferrichlorid. So liegen die Kurven 1 KJ + 4 Fe( $\frac{\text{SO}_4}{2}$ )<sub>3</sub> und 1 KJ + 1 FeCl<sub>3</sub> nahe beisammen, ebenso 1 KJ + 10 Fe( $\frac{\text{SO}_4}{2}$ )<sub>3</sub> und 1 KJ + 2 FeCl<sub>3</sub>. Auch scheint beim Ferrisulfat der Gleichgewichtszustand nach 18 Stunden noch erheblich von dem Endzustand entfernt zu sein, so daß die bei diesem Zeitpunkt erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden für Eisenchlorid nicht ohne weiteres vergleichbar sind; es wurden daher auch die für 48 Stunden beobachteten Werte in nachstehende Zusammenstellung aufgenommen und beide Reihen ergänzt durch Versuche mit 1 Mol. Kaliumjodid auf 1.25—1.5—1.75—6—7—8—9—15—20—25—30—40 Äquivalente Ferrisulfat bei einem Gesamtvolum von 100 ccm.

Zum Vergleich sind die für KJ + xFeCl<sub>3</sub> bei einer Zeitdauer von 18 Stunden früher ermittelten Werte daneben gestellt. Es ergibt sich u. a., daß mit Ferrisulfat erst bei einem Überschuß von 40 Äquivalenten Eisensalz auf 1 Mol. Kaliumjodid nach 18 Stunden oder von 30 Äquivalenten nach 48 Stunden alles Jod in Freiheit gesetzt wird, während bei Eisenchlorid schon 20 Mol. genügen.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 416 u. ff.

Bei Anwendung von 1 Mol. Kaliumjodid = KJ auf:

Äq. $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge			Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. KJ in % der theor. Menge	
	Zeit 18 Std.	48 Std.	(KJ + xFeCl <sub>3</sub> ) 18 Std.	I.	II.
I.	II.			I.	II.
1 $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$	36.4	39.6	57.5	36.4	39.6
1.25 "	42.0	44.0	62.2	17.6	17.6
1.50 "	44.6	46.6	65.6	10.4	10.4
1.75 "	47.0	49.8	67.1	9.6	12.8
2 "	48.0	52.4	69.0	4.0	10.4
3 "	52.8	56.3	77.1	4.8	3.9
4 "	56.1	60.0	85.9	3.3	3.7
5 "	58.8	64.5	90.3	1.7	4.5
6 "	60.0	66.1	90.8	1.2	1.6
7 "	61.2	68.9	92.5	1.2	2.8
8 "	62.8	69.9	94.3	1.6	1.0
9 "	64.3	72.0	94.6	1.5	2.1
10 "	66.9	74.2	95.3	2.6	2.2
15 "	72.9	82.3	99.0	1.2	1.62
20 "	78.9	90.3	99.95	1.2	1.6
25 "	81.6	95.5	—	0.54	1.04
30 "	86.9	99.5	—	1.6	0.8
40 "	99.8	100.0	—	0.29	0.05

Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodwasserstoff.

Die Versuche mit Eisenchlorid hatten ergeben, daß durch ein und dieselbe Menge des Ferrisalzes aus Jodwasserstoff eine beträchtlich größere Jodabscheidung bewirkt wird, als aus der äquivalenten Menge Kaliumjodid. Ein ähnliches Verhalten war auch für Ferrisulfat vorauszusehen und trifft auch, wie das Ergebnis der nachstehenden Versuchsreihen beweist, in der That zu.

Die zu den Versuchen verwendete Jodwasserstoffsäure wurde durch Einleiten von gasförmigem, nach LOTHAR MEYERS Verfahren<sup>1</sup> dargestelltem Jodwasserstoff in luftfreies Wasser erhalten und möglichst rasch nach Titrierung mit  $\frac{1}{5}$  n.-Natronlauge auf  $\frac{1}{10}$  normal verdünnt.

Zur Kontrolle wurde der Gehalt an Jodwasserstoff auch gewichtsanalytisch ermittelt.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 3381.



30 ccm  $\frac{1}{10}$  n.-HJ lieferten 0.7030 AgJ, entsprechend 0.38277 g HJ. 1 ccm enthielt somit 0.012759 g HJ  
 statt 0.012764 „ „  
 Differenz 0.000005 „ „

Die Säure hatte somit den verlangten Gehalt einer  $\frac{1}{10}$  n-Säure und war frei von anderen störenden Verbindungen.

Die Ausführung der Versuche geschah in ganz derselben Weise wie bei denen mit Kaliumjodid.

Die Jodbestimmung geschah, wie in sämtlichen Reihen mit Überschufs von Jodwasserstoff, durch direkte Titration.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Reihe in aller Kürze. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Werte für  $\text{FeCl}_3 + \text{HJ}$  beigefügt.

**Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Jodwasserstoff auf ein Äquivalent Ferrisulfat bei gleichbleibendem Volum.**

**Versuchsreihe I:  $1 \text{ Fe} \left( \frac{\text{SO}_4}{2} \right)_3 : 1 \text{ HJ}$**

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n.- $\text{Fe} \left( \frac{\text{SO}_4}{2} \right)_3 + 80 \text{ ccm H}_2\text{O} + 10 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n.-HJ} = 100 \text{ ccm Volum.}$

Zeit	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge		Stündliche Zunahme an freiem Jod	
	(FeCl <sub>3</sub> + 1HJ)		(FeCl <sub>3</sub> + 1HJ)	
15 Min.	16.0	38.2	64.0	152.8
30 „	18.3	45.8	9.2	30.4
1 Stunde	21.4	48.7	6.2	5.8
2 Stunden	25.1	52.1	3.7	3.4
3 „	27.9	53.9	2.2	1.8
4 „	30.1	55.5	2.2	1.6
5 „	32.3	56.3	2.2	0.8
6 „	32.8	57.0	0.5	0.7
7 „	32.9	57.3	0.1	0.3
8 „	34.1	58.4	1.2	1.1
18 „	39.4	63.2	0.53	0.5
24 „	42.2	64.6	0.47	0.17
48 „	45.6	—	0.14	—
240 „	45.5	—	0.00	—

Der Verlauf dieser Reaktion unterscheidet sich, wie ein Vergleich dieser Zahlen oder noch besser das Eintragen derselben in ein Kurvennetz zeigt (vgl. unten Kurventafel III), von dem entsprechenden beim Eisenchlorid hauptsächlich dadurch, daß das Freiwerden des Jodes etwas langsamer erfolgt und nie die gleiche Höhe wie bei jenem erreicht. Da ein ganz ähnliches Verhalten bei den Versuchen mit Kaliumjodid beobachtet wurde, so bot die Er-

mittelung des zeitlichen Verlaufes der Umsetzung bei gröfseren Mengen von Jodwasserstoff ein besonderes Interesse nicht mehr dar, und so wurde sofort zu der Ermittlung der Endzustände (bei einer Versuchsdauer von 18 Stunden) für 1 Äq. Ferrisulfat und wachsende Mengen Jodwasserstoff übergegangen. Zu diesem Zwecke gelangten noch Versuchsreihen mit 1.25—1.5—1.75—2—3—4—5—6—7—8—9—10—15 und 18 Mol. Jodwasserstoff auf je 1 Äq. Ferrisulfat zur Ausführung.

Es wurden erhalten bei Anwendung von

$$1 \text{ Äquivalent Ferrisulfat} = \text{Fe} \left( \frac{\text{SO}_4}{2} \right)_2 \text{ auf:}$$

Mol. HJ (Zeit 18 Stunden)	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HJ in % der theor. Menge	
	(FeCl <sub>3</sub> + xHJ)		(FeCl <sub>3</sub> + xHJ)	
1 HJ	39.4	63.2	39.4	63.2
1.25 „	48.0	74.2	34.4	44.0
1.5 „	56.8	82.2	35.2	32.0
1.75 „	63.5	87.3	26.8	20.4
2 „	71.7	90.9	32.8	14.4
3 „	87.8	95.4	16.1	2.6
4 „	93.0	97.0	5.2	1.6
5 „	94.7	98.5	1.7	1.5
6 „	95.0	97.9	0.3	-0.6
7 „	95.3	98.8	0.3	0.9
8 „	97.0	98.8	1.7	0.0
9 „	97.3	98.7	0.3	-0.1
10 „	98.2	99.0	0.9	0.3
15 „	99.9	100.8	0.34	0.36
18 „	100.1	—	0.067	—

Der Vergleich mit den Werten für FeCl<sub>3</sub> + xHJ zeigt deutlich, daß der Einfluß wachsender Mengen Jodwasserstoff hier zunächst geringer ist, dann aber gröfser wird als beim Chlorid und daß schliesslich mit 15 Mol. Jodwasserstoff auch hier die theoretische Menge Jod frei wird.

#### Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Ferrisulfat auf ein Molekül Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum.

Die Ausführung der Versuche geschah in gleicher Weise wie früher mit Ferrichlorid; auch hier wurde das freie Jod behufs Titrierung mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Es wurde zunächst eine Versuchsreihe über den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausgeführt und zwar mit 5 Äq. Ferrisalz; da dieselbe, verglichen mit den entsprechenden Werten für das Chlorid, das normale Ver-



halten ergab, nämlich langsames Zunehmen des freien Jodes und durchweg niederere Prozente desselben (siehe Kurventafel III), so wurde auf weitere ausführlichere Zeitkurven verzichtet und nur die Gleichgewichtszustände für eine Versuchsdauer von 18 Stunden und von 48 Stunden (als Endzustand) bestimmt.

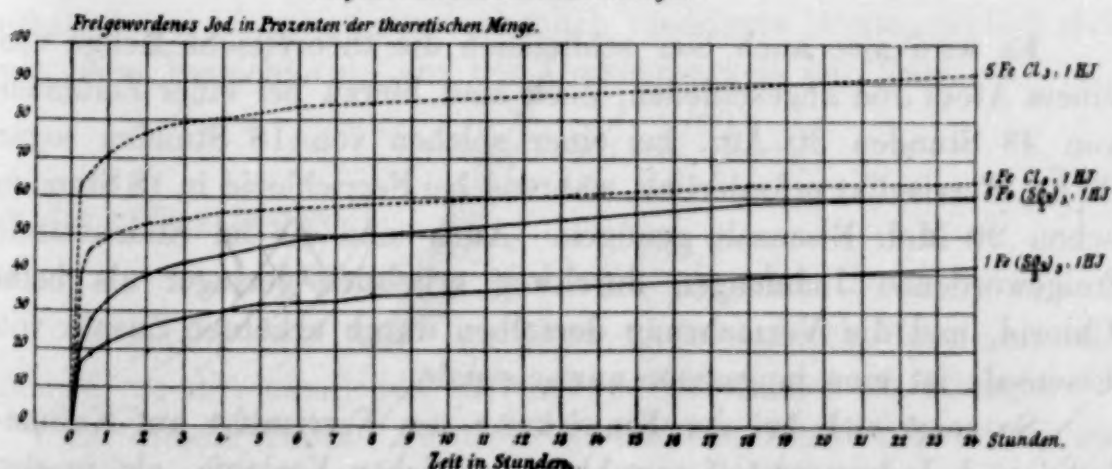
**Versuchsreihe:  $1\text{HJ} + 5\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$**

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HJ + 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Fe $\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$  + 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ; Volum 100 ccm.

Zeit	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge		Stündliche Zunahme an freiem Jod	
	(HJ + 5FeCl <sub>3</sub> )		(HJ + 5FeCl <sub>3</sub> )	
15 Min.	20.1	62.8	80.4	251.2
30 „	27.4	65.2	29.2	9.6
1 Stunde	32.2	70.8	9.6	11.2
2 Stunden	39.4	76.7	7.2	5.9
3 „	42.8	79.4	3.4	2.7
4 „	44.7	80.6	1.9	1.2
5 „	46.4	81.7	1.7	1.1
6 „	48.4	83.4	2.0	1.7
7 „	49.4	83.8	1.0	0.4
8 „	50.5	84.7	1.1	0.9
18 „	59.0	89.8	0.85	0.51
24 „	60.6	92.3	0.26	0.4
48 „	64.7	—	0.17	—
240 „	64.3	—	0.00	—

**Kurventafel III.**

*Einfluss eines Ueberschusses an Ferrisulfat.*



Der Gleichgewichtszustand wurde bestimmt für das Verhältnis 1HJ:1.25—1.5—1.75—2—3—4—5—6—7—8—9—10—15—20—25—30 und 40 Äquivalenten Ferrisulfat und zwar, der Möglichkeit

des Vergleiches mit den früheren Versuchen wegen, sowohl für die Zeitdauer von 18 Stunden, als auch für 48 Stunden, welch' letztere als Endzustände angesehen werden konnten.

1 Mol. Jodwasserstoff auf x Äquivalente Ferrisulfat =  $x\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$

Volum 100 ccm.

Äq. $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$	Freigewordenes Jod in % der theor. Menge			Zunahme an freiem Jod für	
	(HJ + xFeCl <sub>3</sub> )			1 Äq. $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$	
	Zeit 18 Std.	48 Std.	18 Std.		
1 $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3$	39.4	45.6	63.2	39.4	45.6
1.25 "	43.2	48.5	65.1	15.2	11.6
1.5 "	45.3	50.8	69.3	8.4	9.2
1.75 "	48.1	53.4	72.0	11.2	10.4
2 "	50.1	54.9	74.9	8.0	6.0
3 "	53.5	57.8	83.0	3.4	2.9
4 "	56.4	61.9	85.9	2.9	4.1
5 "	59.0	64.3	89.8	2.6	2.4
6 "	61.0	66.9	91.7	2.0	2.6
7 "	62.7	69.2	93.4	1.7	2.3
8 "	64.0	71.1	94.2	1.3	1.9
9 "	65.8	73.2	95.0	1.8	2.1
10 "	67.8	75.2	95.9	2.0	2.0
15 "	74.1	83.5	97.8	1.26	1.66
20 "	79.4	92.2	100.0	1.06	1.74
25 "	82.5	96.6	—	0.62	0.88
30 "	86.4	99.6	—	0.78	0.60
40 "	99.99	100.05	—	0.71	0.04

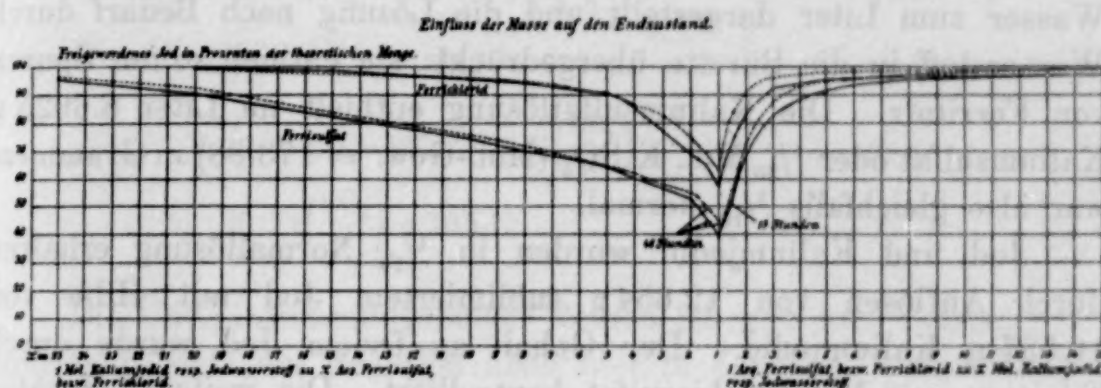
Es wird also auch hier schliesslich die theoretische Menge von einem Atom Jod abgeschieden, doch sind hierzu bei einer Zeitdauer von 48 Stunden 30 Äq., bei einer solchen von 18 Stunden sogar 40 Äq. Ferrisulfat erforderlich, während bei Ferrichlorid in 18 Stunden schon 20 Mol. Eisensalz genügen. Auch sind die im Endzustande freigewordenen Jodmengen durchweg erheblich geringer als beim Chlorid, und die Vermehrung derselben durch erhöhten Zusatz von Eisensalz ist eine langsamer anwachsende.

So zeigt sich bei der Einwirkung von Ferrisulfat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff sowohl im zeitlichen Verlaufe, als in den durch die verschiedenen Massen bewirkten Endzuständen im Vergleiche zu den entsprechenden Werten bei Ferrichlorid stets der gleiche Grundzug: Verlangsamung der Reaktion in ihrer Abhängig-



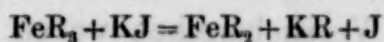
keit von Zeit und Masse und ein weniger vollständiger Verlauf, also geringere Mengen von freigewordenem Jod. Dabei zeigen jedoch beide Reaktionen im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf, wie aus Kurventafel IV ersichtlich, in welche die Kurven für die Endzustände eingetragen sind, diejenigen für Ferrisalz und Kaliumjodid mit ausgezogenen, die für Jodwasserstoff mit punktierten Linien. Wie man sieht, liegen beide Kurven für Ferrisulfat zunächst erheblich unter jenen des Ferrichlorids und nähern sich erst mit zunehmendem Überschuss an einem der beiden wirkenden Körper den letzteren mehr und mehr.

#### Kurventafel IV.

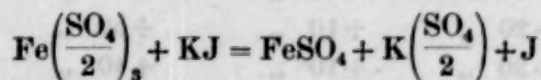


#### Die Umkehrung der Reaktion zwischen Ferrisulfat und Kaliumjodid.

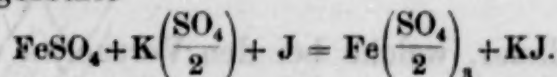
Die Thatsache, dass in vorstehenden Versuchen nur unter ganz bestimmten Bedingungen die der Umsetzungsgleichung



entsprechende höchste mögliche Menge von einem Atom freien Jods erhalten wurde, meist aber erheblich niedrigere Werte, erklärt sich wie beim Ferrichlorid<sup>1</sup> aus der Umkehrbarkeit der Reaktion



in die entgegengesetzte

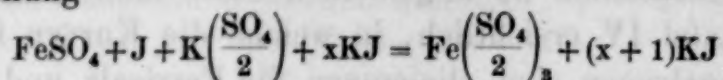


Es gelang auch hier, von den entgegengesetzten Systemen ausgehend, zu den nämlichen Gleichgewichtszuständen zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde je ein Molekül Ferrosulfat mit einem Atom freiem Jod, 1 Äquivalent (=  $\frac{1}{2}$  Mol.) Kaliumsulfat und x Molekülen Kaliumjodid (worin x in den verschiedenen Versuchen den

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 427—430.

Wert 1, 2, 3, 4 und 9 hatte) in einem Gesamtvolum von 100 ccm zusammengebracht. Die beiden entgegengesetzten Systeme sind dann in der Gleichung



zum Ausdruck gebracht, d. h. es mußte das links vom Gleichheitszeichen stehende System, von dem hier ausgegangen wurde, zu dem gleichen Endzustand führen, wie das rechts stehende, dessen Gleichgewichtszustand für die verschiedenen Werte von  $x$  den vorstehenden Tabellen entnommen werden konnte.

Eine  $\frac{1}{10}$  normale Ferrosulfatlösung wurde durch Auflösen von 27.742 g reinem, durch Alkohol gefälltem Eisenvitriol in luftfreiem Wasser zum Liter dargestellt und die Lösung nach Bedarf durch Wasserstoff in die Bürette übergedrückt; sie enthielt so nur Spuren von Ferrisalz. Die Kaliumsulfatlösung enthielt im Liter 8.6925 g Kaliumsulfat oder  $\frac{1}{20}$  Mol.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Mol.-Gew. = 173.88) in Grammen, war also gleichfalls  $\frac{1}{10}$  normal.

Jod und Kaliumjodid wurden in  $\frac{1}{10}$  Normallösung erhalten durch Auflösen von 12.654 g sublimiertem Jod mit Hilfe von 16.557 g Kaliumjodid. Der Gehalt an freiem Jod wurde durch Titrieren mit Natriumthiosulfat kontrolliert. Die weiteren Zusätze von Kaliumjodid geschahen in Form von  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung (16.557 g im Liter). Auch hier war man genötigt, um das Jod in gelöster Form einführen zu können, die Versuchsreihe mit einem Molekül Kaliumjodid zu beginnen

Die ausgeführten Versuchsreihen waren:

	$\frac{1}{10}$ n.-(KJ+J) + $\frac{1}{10}$ n.-KJ		$+\frac{1}{10}$ n.-K $\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right) + \text{H}_2\text{O}$		$+\frac{1}{10}$ n.-FeSO <sub>4</sub>
I. 10 ccm	+ —	+ 10 ccm	+ 70 ccm	+ 10 ccm	
II. 10 „	+ 10 ccm	+ 10 „	+ 60 „	+ 10 „	
III. 10 „	+ 20 „	+ 10 „	+ 50 „	+ 10 „	
IV. 10 „	+ 30 „	+ 10 „	+ 40 „	+ 10 „	
V. 10 „	+ 40 „	$\frac{1}{5}$ n.- + 10 „	+ 30 „	+ 10 „	

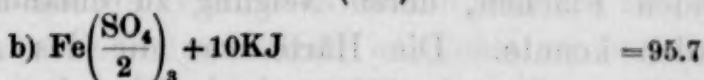
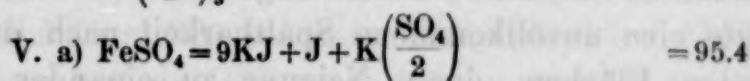
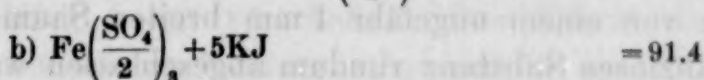
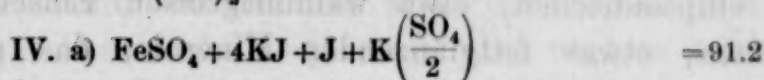
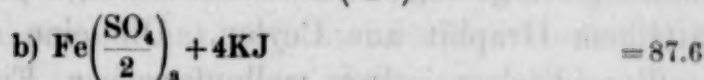
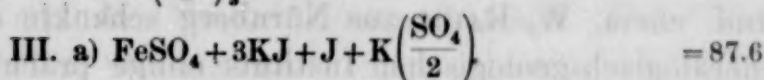
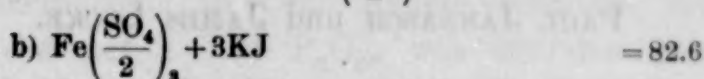
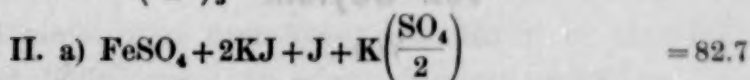
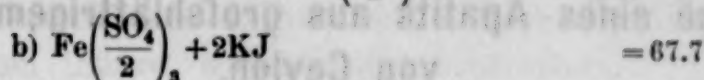
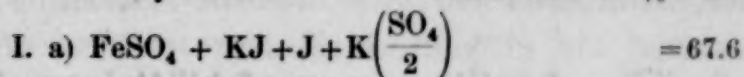
Die Versuchsdauer, welche bei den Versuchen mit Eisenchlorür schon 60 Stunden betragen hatte, mußte hier noch erheblich länger gewählt werden und wurde, da ein Vorversuch gezeigt hatte, daß selbst nach 72 Stunden die Reaktion noch weiter ging, auf 6 Tage oder 144 Stunden erhöht.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt eine Vergleichung der auf diesem Wege erhaltenen Gleichgewichtszustände mit jenen aus den entgegengesetzten Systemen:



Systeme:

Freies Jod in % der theor. Menge:



Die Übereinstimmung beider Reihen ist eine sehr befriedigende und zeigt, daß die Reaktion auch hier in der That umkehrbar ist, wie dies schon früher für Ferrichlorid und Kaliumjodid nachgewiesen wurde.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1894.

## Analyse eines Apatits aus grofsblättrigem Graphit von Ceylon.

Von

PAUL JANNASCH und JAMES LOCKE.

Herr stud. chem. W. RAUM aus Nürnberg schenkte der Sammlung des mineralogisch-geologischen Instituts einige prächtige Stufen von grofsblättrigem Graphit aus Ceylon. Die eine derselben enthielt einen ellipsoidischen, etwa wallnufsgrofsen Einschlufs eines schön ölgrünen, etwas fettglänzenden Minerals, das gegen den Graphit hin von einem ungefähr 1 mm breiten Saum einer rötlich-braunen glanzlosen Substanz rundum abgeschlossen war. Das grüne Mineral zeigte eine unvollkommene Spaltbarkeit nach drei in einer Zone liegenden Flächen, deren Neigung zu einander nicht festgestellt werden konnte. Die Härte war die des Apatits. Eine qualitative Prüfung liefs das Mineral als Phosphat erkennen (R.).

Die jedenfalls merkwürdige Association, besonders die vollständige Einhüllung in grofsblättrigen Graphit von Ceylon, dessen Auftreten als gangförmig in Granit angegeben wird, bestimmte Herrn ROSENBUSCH, uns zu einer chemischen Untersuchung dieses Apatitvorkommens zu veranlassen.

### Gang der Analyse.

Um gleichzeitig alle nichtflüchtigen Bestandteile des vorliegenden Calciumphosphates in einer einzigen Portion zu bestimmen, haben wir den folgenden analytischen Gang angewandt. Man löst ungefähr 0.5 g des feingepulverten Minerals in starker Salpetersäure in einer Platinschale auf, setzt 0.2 g Quecksilberoxyd hinzu und verdampft die Lösung zur Trockne. Alsdann durchfeuchtet man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, nimmt ihn mit einer reichlichen Menge Wasser auf, erhitzt bis zum Kochen und neutralisiert mit Ammoniak. Hierbei wird die gesamte Phosphorsäure der Hauptsache nach als  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  und als  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  quantitativ ausgefällt, während die Lösung (Hauptfiltrat A) noch etwas Kalk, die Alkalien und das übrige Quecksilber enthält. Man filtriert den rein weissen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kochendem Wasser aus und glüht ihn am Ende 20 Minuten lang in einem bedeckten Porzellantiegel über der vollen Gasflamme, um das Quecksilberoxyd daraus voll-



ständig zu entfernen. Alsdann wird der Tiegelinhalt mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Lösung in ein geräumiges Becherglas gespült, wobei man beachten möge, auch den Tiegeldeckel mit der erwärmten Säure sorgfältigst abzuspritzen. Die gesamte Flüssigkeit gießt man nun unter Umrühren in eine 60° heisse, noch frische Molybdänlösung in dem Mengenverhältnis von 80 Teilen Ammonmolybdat auf 1 Teil  $P_2O_5$ , was für den gegebenen Fall circa 300 ccm der Molybdänlösung beträgt. Die Fällung wird alsdann auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat und die darüber befindliche Flüssigkeit farblos erscheint, worauf man abfiltrieren kann (Probe auf Ausgefälltsein vorher nicht vergessen!). Im übrigen wird der Niederschlag wie üblich weiter verarbeitet. Das Filtrat desselben wird jetzt bis auf ein kleines Volumen abgedampft, die hierbei fast gänzlich abgeschiedene, überschüssige Molybdänsäure abfiltriert, warm ausgewaschen und das Filtrat davon ein paarmal mit Salzsäure eingetrocknet, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen. Sobald das geschehen ist, löst man den Rückstand mit Wasser (150 bis 200 ccm) und etwas Salzsäure (10—15 ccm verdünnte Säure) auf und leitet in diese Flüssigkeit bei Kochhitze so lange Schwefelwasserstoffgas hinein, bis sich das ausfallende Molybdänsulfid rasch zu Boden setzt. Hierbei können sich höchst geringe Mengen Molybdänsäure reduzieren, so daß das Filtrat eine blaue Färbung zeigt. Da aber diese Spuren die nachfolgenden Trennungen nicht beeinflussen, so darf man sie vorerst außer Acht lassen. Zunächst wird nach Abfiltrierung des Molybdänniederschlags der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Abdampfen verjagt und sodann der Lösung Bromwasser zugefügt, um das Eisenoxydul, eventuell etwas Molybdänoxyd zu oxydieren. Nach Forttreibung des freien Broms fällt man Eisen und Thonerde bei Kochhitze mit einem mässigen Überschuss von Ammoniak, filtriert ab, wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht und wägt. Das Filtrat von Eisen und Aluminium enthält aufer unbeträchtlichen Mengen an Mangan und Magnesia fast allen Kalk, aus welchem Grunde sehr anzuraten ist, den Eisenthonerdeniederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen, auch des mitgerissenen Mangans wegen. Die nun folgende Trennung von Kalk, Mangan und Magnesia kann in der Art vorgenommen werden, wie wir sie bereits früher<sup>1</sup> aus-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 57.

föhrlich beschrieben haben. Bei der Abscheidung der Magnesia durch Quecksilberoxyd muſs neben dem Mangan auf etwaige Molybdänsäurespuren Rücksicht genommen werden. —

Die ganz kleinen Mengen Eisenoxyd, welche in dem Ammoniakniederschlag vorhanden waren, wurden durch Aufschliessen desselben mit  $\text{KHSO}_4$ , Reduktion zu Eisenoxydul im Bunsenkölbchen und Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Das noch etwas Kalk, die Alkalien und das überschüssige Quecksilber enthaltende Hauptfiltrat A (cf. weiter oben) wird in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand geglüht bis das Quecksilberoxyd vollständig entwichen ist. Hierauf löst man den Rest in Salzsäure und fällt den Kalk in essigsaurer Lösung mit Ammonoxalat und das Kali mit Platinchlorid. Das Natron wurde schliesslich als Sulfat gewogen.<sup>1</sup>

Um den Chlorgehalt des Apatits zu bestimmen, haben wir das sehr feingepulverte Mineral in einer Platinschale mit silbernitrat-haltiger Salpetersäure auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis eine vollständige Lösung eingetreten war unter Zurücklassung des vorhandenen Chlors als Silberchlorid.

Das Wasser wurde nach der Bleioxydmethode unter gleichzeitigem Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,<sup>2</sup> direkt gewogen und das Fluor durch Austreibung desselben mit konzentrierter Schwefelsäure in einem nur aus Platinteilen bestehenden Apparat, Auffangen in reiner Natronlauge und Fällung als Calciumfluorid bestimmt, über welche Methode der eine von uns später in Gemeinschaft mit Herrn RÖTTGEN ausführlich berichten wird.

Der oben von uns gewählte Gang der analytischen Untersuchung hat sich uns als sehr brauchbar erwiesen und kann auch als zeitsparend empfohlen werden. Noch möge am Schluss bemerkt sein, dass die Aufschliessung des Apatits mit Bikaliumkarbonat (der sechsfachen Menge) behufs einer gesonderten Bestimmung der Phosphorsäure nicht immer nach Wunsch glatt und sicher von statten geht. Ein bloſses Schmelzen mit einem einfachen Gasbrenner genügt hier durchaus nicht, es muſs jedenfalls längere Zeit mit der Gebläseflamme geglüht werden. Bleibt infolge unvollkommener Aufschliessung u. s. f. Phosphorsäure bei dem in Wasser unlöslichen Teil der Kaliumkarbonatschmelze, so giebt dieser Umstand nur

---

<sup>1</sup> Cf. *Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt* 1894 [3], 3, 77.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 7, 2.



allzuleicht zu Verwechselungen von Calciumphosphat mit Thonerde die Veranlassung. —

### Analytische Resultate.

I. 0.4627 g Substanz gaben = 0.2884 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.1846 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; ferner 0.0095 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.0028 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.0012 g  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  = 0.0010 g  $\text{MnO}$ ; 0.0126 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  = 0.0024 g  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0.0028 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0012 g  $\text{MgO}$  und 0.0045 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 0.0017 g  $\text{Na}_2\text{O}$ .

II.  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung. — 0.5411 g gaben = 0.0026 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. Cl-Bestimmung. — 0.4123 g = 0.0303 g  $\text{AgCl}$  = 0.0057 g Cl.

VI. F-Bestimmung. — 0.4953 g gaben = 0.0104 g  $\text{CaF}_2$  = 0.0051 g F.

Analyse	Auf 100 berechnet	Äquivalentzahlen
$\text{P}_2\text{O}_5$ = 39.84 %	39.96 %	0.2811 = 0.2811 $\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ = 2.02 „	2.03 „	0.0398
$\text{FeO}$ = 0.62 „	0.62 „	0.0086
$\text{MnO}$ = 0.22 „	0.22 „	0.0031
$\text{CaO}$ = 53.36 „	53.53 „	0.9550
$\text{MgO}$ = 0.25 „	0.25 „	0.0062
$\text{K}_2\text{O}$ = 0.52 „	0.52 „	0.0074
$\text{Na}_2\text{O}$ = 0.42 „	0.42 „	0.0066
$\text{H}_2\text{O}$ = 0.48 „	0.48 „	0.0533
Cl = 1.82 „	1.83 „	0.0518
F = 1.03 „	1.04 „	0.0528
100.58 %	100.90 %	
F.Cl = 0.90 „	0.90 „	
99.68 %	100.00 %	

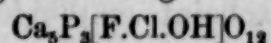
$\text{P}_2\text{O}_5$  :  $\text{R}^{\text{II}}$  : F.Cl.OH

1 : 3.6 : 0.56

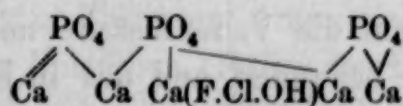
1.5 : 5.4 : 0.84

3P : 5 : 1,

woraus sich die jetzt allgemein angenommene Formel



oder graphisch



ergiebt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juli 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1894.

## Reduktion der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung durch Jod.

Von

P. E. BROWNING.

Seit einiger Zeit haben viele Chemiker sich mit der analytischen Chemie des Vanadins beschäftigt; die zu diesem Zweck benutzten Methoden sind sehr zahlreich und mannigfaltig. Dieselben sind in einer kürzlich von VALERIAN VON KLECKI veröffentlichten Abhandlung<sup>1</sup> in einer zweckmäßigen Weise zusammengestellt, weshalb eine weitere Zusammenfassung der analytischen Geschichte dieses Elementes zur Zeit unnötig erscheint.

Bei einigen Versuchen über das Verhalten von Vanadinverbindungen fand ich es zweckentsprechend, das Vanadin titrimetrisch durch Reduktion mit Schwefligsäure und Oxydation durch Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt zu bestimmen; es gehört diese Methode zu den genauesten titrimetrischen Methoden. Nach einiger Übung gelang es mir, auf diesem Wege gute Resultate zu erhalten, jedoch bietet diese Methode gewisse Nachteile. Erstens muß man ziemlich lange kochen, um die überschüssige schweflige Säure fortzujagen und zweitens braucht man viel Übung, um den Endpunkt der Reaktion zwischen Vanadintetroxyd und Permanganat sicher zu erkennen.

Zur Vermeidung dieser Nachteile fand ich es nun zweckmäßig, eine jodometrische Methode anzuwenden, hauptsächlich wegen der Empfindlichkeit der Stärkereaktion, mit der man sicher den Endpunkt erkennen kann. Eine derartige Methode ist von HOLVERSCHEIT<sup>2</sup> angegeben worden und scheint empfehlenswert zu sein, hat aber den Nachteil, daß man sich erst eines Destillationsapparates bedienen muß, in welchem die Vanadinsäure mit konzentrierter Salzsäure und Bromkalium behandelt und das in Freiheit gesetzte Brom in Jodkaliumlösung übergeleitet und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titriert wird. Könnte man jedoch

---

<sup>1</sup> *Die analytische Chemie des Vanadins*, Verlag von LEOPOLD VOSS, Hamburg 1894.

<sup>2</sup> Siehe Abhandlung von KLECKI, l. c.



direkt titrieren, ohne vorher zu destillieren, so hätte dieses ohne Zweifel bedeutende Vorteile.

Um dieses Ziel zu erreichen, habe ich die Weinsäure als Reduktionsmittel angewendet. Ein Überschufs dieser Säure scheint keinen Nachteil zu haben; zugleich verhindert die Gegenwart der Weinsäure die Ausfällung des Vanadintetroxydes in alkalischer Lösung. Die Methode wurde in folgender Weise durchgeführt und geprüft:

Zunächst wurde eine Lösung von vanadinsaurem Natron bereitet und der Gehalt derselben in bestimmten Volumina mit der Schwefligsäure-Permanganatmethode bestimmt. Ebenso abgemessene Portionen dieser Lösung wurden dann mit überschüssiger Weinsäure behandelt und gekocht, bis die Lösung eine schöne blaue Farbe annahm. Die saure Lösung machte man hierauf mit Kaliumbikarbonat im Überschufs alkalisch und behandelte dieselbe, nach vollständigem Abkühlen, mit überschüssiger Jodlösung von bestimmtem Gehalt. Nach einigen Minuten verschwindet die blaue Farbe des Vanadintetroxydes und die Lösung nimmt die Farbe des Jods<sup>1</sup> an, das mit arseniger Säure zurücktitriert werden kann, bis die Jodfarbe gerade verschwunden ist; wenige Tropfen Jodlösung müssen dann bei Gegenwart von Stärke den Eintritt der Jodstärkefarbe bewirken.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Angewendet g	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Gefunden g	Fehler g
1	0.2300	0.2298	−0.0002
2	0.1150	0.1140	−0.0010
3	0.1150	0.1146	−0.0004
4	0.1150	0.1150	±0.0000
5	0.1150	0.1140	−0.0010

Um die Genauigkeit der Methode weiter festzustellen, bereitete ich eine Lösung von vanadinsaurem Ammoniak, deren Gehalt durch Abdampfen bestimmter Portionen, Glühen des Rückstandes bei Gegenwart eines Tropfens Salpetersäure, als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt wurde. Von

<sup>1</sup> Ich habe auch versucht, die Lösung mit Stärke zu versetzen, bevor sie mit arseniger Säure behandelt wurde, aber die tiefblaue Lösung läßt sich nicht so leicht entfärben mit arseniger Säure und der Endpunkt ist deswegen nicht so scharf zu erkennen. Die benutzten Lösungen von Jod und arseniger Säure waren  $\frac{1}{10}$  normal.

dieser Lösung wurden dann bestimmte Portionen in derselben Weise mit Weinsäure und Jod behandelt; die hierbei gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Angewendet g	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Gefunden g	Fehler g
1	0.1890	0.1883	−0.0007
2	0.1890	0.1883	−0.0007
3	0.1889	0.1887	−0.0002
4	0.1892	0.1887	−0.0005
5	0.1890	0.1883	−0.0007
6	0.1893	0.1900	+0.0007
7	0.1893	0.1905	+0.0012

Die Resultate sind im ganzen gut und die Ausführung obiger Methode bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Es bleibt mir nur noch übrig, Herrn Prof. Dr. G. KRÜSS, unter dessen freundlicher Leitung diese kleine Arbeit ausgeführt wurde, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

*München, August 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1894.



# Zur Kenntnis der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung.

Von

A. GURCMAN.

Mitgeteilt von L. MARCHLEWSKI.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure überhaupt, wie auch ihrer schwefelsauren Lösung, liegen bis jetzt in der Litteratur keine Mitteilungen vor. Da es erwünscht war, über diesen Vorgang einigermaßen orientiert zu sein, wurden die nachstehend mitgeteilten Versuche ausgeführt, wobei das Hauptaugenmerk auf die oxydierbaren Stickoxyde, welche bei der Elektrolyse entstehen, gelenkt war.

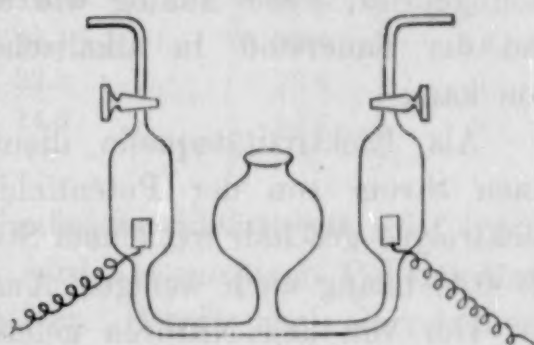
Die Elektrolysen wurden in dem nebenan abgebildeten Apparat ausgeführt und liefert die Abbildung bereits sämtliche etwa nötigen Erklärungen.

Der Bau des Apparates, besonders die ziemlich bedeutende Entfernung der Elektroden, mag vielleicht nicht sehr zweckmässig

erscheinen, erwähnt sei daher, dass diese Entfernung absichtlich so gross gewählt war, um eine Diffusion der abgeschiedenen Gase zu verhindern; dieses Mittel war das einzig zulässige, da in diesem Falle keine Membranen angewandt werden konnten.

Zur Elektrolyse gelangten zwei verschiedene Lösungen von Nitrosylschwefelsäure, von denen die eine durch Behandlung einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.837 mit  $N_2O_3$ -Gasen<sup>1</sup>, die andere einer solchen vom spezifischen Gewicht 1.65 hergestellt wurde.

Die Konzentration der Säuren wurde absichtlich so gewählt, da die aus ihnen entstehenden Nitrosen als Typen von Nitrosen verschiedener Stabilität angesehen werden dürfen. In höchst kon-



<sup>1</sup> Dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35.

zentrierten Säuren ist bekanntlich Nitrosylschwefelsäure sehr beständig, während die Stabilität in Säuren, deren spezifisches Gewicht kleiner ist als 1.65, nach LUNGES<sup>1</sup> Untersuchungen abnimmt, bzw. sehr gering ist. Die erhaltenen Nitrosen wurden auf ihren Gehalt mit Hilfe des LUNGESchen Nitrometers geprüft. Außerdem, um sich zu vergewissern, daß dieselben thatsächlich nur Nitrosylschwefelsäure enthielten, wurde der Salpetrigsäurestickstoff mit Hilfe der Kaliumpermanganattitrierungen ermittelt. Das Verhältniß der so auf zwei verschiedenen Wegen gefundenen Stickstoffzahlen ergab sich stets gleich 1.

Die am negativen Pol abgeschiedenen Gase wurden auf Stickoxyd quantitativ untersucht. Die hierbei benutzte Methode bestand in der Absaugung der Gase aus dem Elektrolysierapparat mit Hilfe einer mit Quecksilber gefüllten HEMPELSchen Bürette und Überführung der Gase in eine mit Ferrosulfatlösung gefüllte gewöhnliche Schüttelpipette.

Die am positiven Pol freigemachten Gase wurden auf Sauerstoff geprüft, wobei analog wie am negativen Pol verfahren wurde und der Sauerstoff in alkalischer Pyrrogallollösung zur Absorption kam.

Als Elektrizitätsquelle dienten vier Akkumulatoren, welche einen Strom von der Potentialdifferenz = 4 Volt lieferten. Die Elektrolyse geschah mit einem Strom, dessen Intensität nicht höher als 0.1, häufig auch weniger, Ampère betrug.

Der von den Nitrosen geleistete Widerstand ist ein sehr beträchtlicher, besonders bei der konzentrierteren.

Bei der Elektrolyse der Nitrose, welche aus Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.837 hergestellt wurde, und welche in 1 ccm 0.00316 g  $N_2O_3$  enthielt, wurden folgende Resultate erhalten.

Angewandt 130 ccm Nitrose.

Gase abgeschieden am negativen Pol.

	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Volum der abgeschiedenen Gase	ccm NO	ccm Nicht-NO
1	4.75	20.9	17.0	3.9
2	2.75	15.8	11.2	4.6
3	5.75	27.2	11.6	15.6
4	10.00	28.4	14.5	13.9

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1059.



	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Volum der abgeschiedenen Gase	cem NO	cem Nicht-NO
5	17.50	30.0	21.0	9.0
6	18.75	37.9	20.4	17.5
7	8.25	20.9	4.3	16.6
8	10.25	38.2	6.4	31.8
9	9.25	25.2	1.6	23.6
10	11.00	35.9	2.6	33.3
11	8.25	19.9	0.8	19.1

Gase abgeschieden am positiven Pol.

	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Volum der abgeschiedenen Gase	cem O	cem Nicht-O
1	17.50	17.7	14.2	3.5
2	22.75	33.5	31.5	2.0
3	19.25	23.1	23.1	0
4	8.25	12.5	12.5	0
5	19.25	31.4	26.8	4.6
6	11.00	22.9	22.9	0
7	8.25	14.6	14.6	0

Betreffend des allgemeinen Verlaufes der Elektrolyse sei folgendes erwähnt. Zu Anfang derselben wird am positiven Pol das Gas schneller abgeschieden als am negativen. Bereits nach einer halben Stunde hat die Entwicklung der Gase am negativen Pol Oberhand, das abgeschiedene Gasvolum ist bald bedeutend gröfser als am positiven Pol. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei violett; es bildet sich augenscheinlich die öfters beobachtete violett gefärbte Verbindung von Stickoxyd mit Nitrosylschwefelsäure resp. Salpetrigsäure. Nach etwa 40stündiger Einwirkung des elektrischen Stromes nimmt die Geschwindigkeit der Gasabscheidung am negativen Pol ab und die Flüssigkeit wird milchig trübe. Die Trübung wurde beseitigt, indem, nach dem Absaugen der über den Elektroden stehenden Gase, die Richtung des Stromes gewechselt wurde. Es bildeten sich dabei Flocken, die bläulich fluoreszierten und sich allmählich ganz auflösten.

Mit der Dauer der Elektrolyse nimmt die Menge des am negativen Pol pro Stunde abgeschiedenen Stickoxyds allmählich ab, wie die folgende Tabelle es deutlich veranschaulicht.

	ccm NO		ccm NO		ccm NO
1	3.50	5	1.20	9	0.17
2	4.07	6	1.09	10	0.23
3	2.03	7	0.52	11	0.09
4	1.45	8	0.48		

Dabei wird das Gas selbstverständlich an Stickoxyd ärmer, indem die Menge des Wasserstoffes, resp. Stickstoffes und Stickoxyduls zunimmt.<sup>1</sup>

Nachdem die Menge des am negativen Pol abgeschiedenen Stickoxydes nur minimal war, wurde die Elektrolyse unterbrochen und die rückständige Säure der Analyse unterworfen. Es zeigte sich, daß 5 ccm der Säure im Nitrometer 4.16 ccm Stickoxyd entwickelten und daß die Menge des mit Hilfe einer Kaliumpermanganattitrierung bestimmten Stickstoffes beinahe mit der auf gasvolumetrischem Wege ermittelten übereinstimmte. Es war also, trotzdem am negativen Pol nur minimale Mengen von Stickoxyd entwickelt wurden, in der Lösung noch fast reine Nitrosylschwefelsäure vorhanden. Dieses scheinbar auffallende Resultat läßt sich leicht erklären. Im Verlauf der Elektrolyse werden die positiven Ionen der Nitrosylschwefelsäure, die Gruppe NO und H, durch den elektrischen Strom an den negativen Pol geführt und entweichen hier gasförmig aus der Flüssigkeit. Das negative Ion, die Gruppe SO<sub>4</sub>, wandert zum positiven Pol, spaltet sich hier in Sauerstoff und die Gruppe SO<sub>3</sub>, die ihrerseits Schwefelsäure regeneriert. Der Sauerstoff oxydiert dabei einen Teil der Nitrosylschwefelsäure zu Salpetersäure und die Folge hiervon ist, daß ein Teil des primär gebildeten Stickoxydes einen Reduktionsprozeß ausführt, indem es die gebildete Salpetersäure wiederum zu salpetriger Säure reduziert; letztere regeneriert dann Nitrosylschwefelsäure. Es läßt sich demnach theoretisch vorhersagen, daß so lange die Lösung einer Nitrosylschwefelsäure genügend konzentriert ist, d. h. wenig Wasser enthält, eine totale Abspaltung des Stickstoffes in Form von Stickoxyd (abzüglich 16% Verlust) gelingen kann.

<sup>1</sup> Daß Stickoxydul in kleinen Mengen den Gasen beigemischt ist, konnte in der Weise bewiesen werden, daß einige Gasabscheidungen in absoluten Alkohol geleitet und später zurückgemessen wurden. In der Regel liefs sich dabei eine geringe Volumabnahme konstatieren.



Was nun die niederen Stickoxydstufen und den elementaren Stickstoff anbelangt, so läßt sich die Menge derselben nur annähernd schätzen. Die Elektrolyse wurde, wie erwähnt, mit 130 ccm Nitrose angefangen, welche im ganzen 249.6 ccm Stickoxyd enthielten; hiervon wurden in der rückständigen Säure, welche noch 4.5 ccm NO in 5 ccm Flüssigkeit enthielt, 117 ccm NO zurückgewonnen. An der Elektrode wurden ca. 111.2 ccm NO erhalten anstatt 132.6 ccm, was einen Verlust von ca. 16% bedeutet.

Am positiven Pol entwickelte sich hauptsächlich Sauerstoff. Die unbedeutenden Mengen der durch alkalische Pyrrogallolösung nicht absorbierten Gase mögen ihren Ursprung einer nicht völlig ausgeschlossenen Diffusion der Gase verdanken.

Schieflich sei erwähnt, daß die rückständige Nitrose weder Ammoniak noch Hydroxylamin enthielt.

Bei der Elektrolyse der Nitrose, welche aus Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.65 hergestellt wurde und die in 1 ccm 0.00326 g  $N_2O_3$  enthielt, wurden folgende Resultate erhalten.

Angewandt 130 ccm Nitrose.

Gase abgeschieden am negativen Pol.

	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Volum der abgeschiedenen Gase	ccm NO	ccm Nicht-NO
1	3.00	24.0	14.9	9.1
2	3.00	28.5	14.0	14.5
3	4.00	25.2	12.0	13.2
4	4.00	32.9	9.7	23.2
5	4.00	29.7	9.2	20.5
6	4.50	35.9	6.3	29.6
7	4.00	30.9	6.4	24.5
8	4.50	32.4	4.2	28.2
9	4.50	32.5	3.8	28.7
10	4.50	32.0	2.0	30.0
11	4.50	33.1	2.0	31.1
12	3.50	24.1	1.1	23.0
13	3.50	33.5	1.0	32.5
14	4.50	34.3	0.8	33.5

Auch hier wird mit der Dauer der Elektrolyse die Menge des pro Stunde abgeschiedenen Stickoxydes stets geringer, was aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

	ccm NO		ccm NO		ccm NO
1	4.9	6	1.4	11	0.4
2	4.7	7	1.6	12	0.3
3	3.3	8	0.9	13	0.3
4	2.4	9	0.8	14	0.2
5	2.0	10	0.4		

Am positiven Pol hat sich durchweg fast reiner Sauerstoff abgeschieden, da beinahe sämtliches Gas durch alkalische Pyrrogallol-lösung absorbiert wurde.

Die Prüfung der nach der Elektrolyse rückständigen Säure zeigte, daß dieselbe bereits keine salpetrige Säure mehr enthielt, daß also das abgeschiedene Stickoxyd bei dieser Nitrose nicht im Stande war, der oxydierenden Wirkung des abgeschiedenen Sauerstoffes in seiner reduzierenden Rolle Schritt zu halten. Dies war auch insofern vorauszusehen, als bekannt ist, daß Stickoxyd besser durch eine Mischung von starker Schwefelsäure mit Salpetersäure absorbiert wird, als durch eine solche von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch in diesem Falle wurde kein Ammoniak und kein Hydroxylamin nachgewiesen. Der naszierende Wasserstoff reduziert augenscheinlich vor allem die gebildete Salpetersäure zu salpetriger Säure und diese wird für sich einerseits elektrolysiert, andererseits durch den entwickelten Sauerstoff wiederum zu Salpetersäure oxydiert.

Was schliesslich die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs und letzteren selbst anbelangt, so ergibt sich aus der Berechnung des Verlustes, daß die Menge desselben 25.3% ausmacht. Die rückständige Säure enthielt nämlich noch 132.6 ccm NO. Es zeigt sich demnach, daß die Elektrolyse bei konzentrierten Nitrosen weit glatter verläuft, indem die Nitrosylschwefelsäure vollständiger ihren Stickstoffgehalt in Form von Stickoxyd abscheidet.

Die obigen Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Universität Lüttich ausgeführt. Es sei gestattet, auch an dieser Stelle dem Direktor des genannten Institutes, Herrn Prof. W. SPRING, für die gefällige Überlassung mancher Apparate, wie auch Zuvorkommenheiten jeder Art, herzlich zu danken.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1894.



## Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides.

Von

H. ARCTOWSKI.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text.

Im Jahre 1821 zeigte FARADAY durch einen wohlbekannten Versuch, daß das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.<sup>2</sup> Einige Jahre später suchte er seine Beobachtungen auf andere Substanzen auszudehnen.<sup>3</sup> Nach Einführung eines Kampherstückes in ein kleines, gut getrocknetes und hermetisch verschlossenes Rohr stellte er fest, daß beim Erkalten des entgegengesetzten Rohrendes, wobei er einen geringen Temperaturunterschied hervorrief, der Kampfer seinen Platz verließ und daß sich nach einigen Tagen kleine Krystalle an der kalten Wand absetzten. Dieser Versuch wurde in gleicher Weise mit anderen Substanzen wiederholt.

Außerdem überließ FARADAY im September 1826 verschiedene Substanzen in Fläschchen sich selbst,<sup>4</sup> und fand nach vier Jahren am Stopfen der Flasche, welche einige Quecksilberchloridstückchen enthielt, minimale Kryställchen sublimiert, womit die Flüchtigkeit dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen war. Seitdem sind meines Wissens keine weiteren Versuche über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden.<sup>5</sup>

Wie bekannt, besitzt eine große Anzahl fester Körper die Eigenschaft, bei weit geringeren Temperaturen als bei derjenigen ihres Schmelzpunktes Dämpfe abzugeben. Diese Verflüchtigung fester Körper ist offenbar mit der Erscheinung der Verdampfung von Flüssigkeiten

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> *Experimental Recherches*, 57; *Quart. Journ. of Sc.* 10, 354.

<sup>3</sup> „ „ 203; *Royal Inst.*, 4. Mai 1826.

<sup>4</sup> „ „ 212; „ „ 1830.

<sup>5</sup> Im Artikel „Quecksilber“ von FEÉMY's *Encyclop. chim.* (Bd. 3, Heft 14, 179) wird gesagt, daß RIEGEL (*Arch. pharm.* [2] 61, 294) die thatsächliche Flüchtigkeit des Sublimates bei gewöhnlicher Temperatur verneint hat. Offenbar hat aber RIEGEL nur nachzuweisen versucht, daß Sublimatlösungen beim Eindampfen das Salz nicht in Dampfform mit den Wasserdämpfen entweichen lassen; doch sind seine Versuche nicht beweisend.

vergleichbar; für die gleiche Substanz ist die Verdampfung im festen Zustande naturgemäß weit schwächer als im geschmolzenen Zustande, denn die Dampfspannung sinkt schnell mit der Temperatur; bei verschiedenen Substanzen aber kann die Dampfspannung eines festen Körpers bei einer bestimmten Temperatur (z. B. der gewöhnlichen) diejenige einer gegebenen Flüssigkeit übertreffen.

Außerdem kennen wir Substanzen, welche unter atmosphärischem Druck unschmelzbar sind; so geht z. B.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bei jeder Temperatur direct vom festen in den dampfförmigen Zustand über, und seine Dampfspannung erreicht bei einer bestimmten Temperatur selbst die 760 mm des atmosphärischen Druckes. Um diese Substanz zu schmelzen, müssen wir also den Druck steigern, und nur dann können wir die Erscheinung des Schmelzens und Siedens dieser Verbindung beobachten.<sup>1</sup>

Ferner können wir durch Steigerung des Druckes den Siedepunkt fortschreitend vom Schmelzpunkt entfernen, und umgekehrt können wir durch Druckverminderung die eine oder die andere Substanz unschmelzbar machen, vorausgesetzt, daß ihr Siedepunkt bei Atmosphärendruck dem Schmelzpunkt nahe genug liegt.

Die Erscheinung der Flüchtigkeit bietet also Interesse dar, vornehmlich von dem Gesichtspunkte aus, daß „wir bei den festen Körpern eine der charakteristischen Eigenschaften des flüssigen Zustandes der Materie wiederfinden“;<sup>2</sup> die Eigenschaft, Dämpfe ab-

<sup>1</sup>  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  schmolz ich in ein kleines gut getrocknetes Rohr ein. Als dasselbe dann im Trockenofen erwärmt wurde, konnte ich das Schmelzen des Chlorides bei gegen  $260^\circ$  beobachten. Das geschmolzene Salz bildet eine sehr bewegliche Flüssigkeit von schön roter Farbe; bei langsamem Erkalten tritt eine prächtige Krystallausscheidung auf. Die Krystalle bilden sehr dünne hexagonale Blättchen bis zu 1 cm Größe, sind im durchfallenden Lichte purpurrot und besitzen im reflektierten Lichte einen wunderbaren grünen Metallglanz.

<sup>2</sup> Herr Prof. W. SPRING hat seiner Zeit durch bekannte Versuche gezeigt, daß eine große Anzahl fester Körper unter dem Einfluß des Druckes die (bei den Flüssigkeiten noch gesteigerte) Eigenschaft zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur sich zusammenlöten. Später zeigte er, daß die Körper (die Salze) im festen Zustande die Eigenschaft besitzen, unter Bildung von Gleichgewichtszuständen direkt auf einander zu reagieren, ganz als ob sie sich im gelösten Zustande befänden. Auch teilen sie in gleicher Weise die Eigenschaft, in einander zu diffundieren: sie lösen sich gegenseitig auf. Schließlich hat er in einer in *Dieser Zeitschr.* 1, 240 erschienenen Abhandlung vor kurzer Zeit die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur erwiesen; eine neue Versuchsreihe hat ihn in den Stand gesetzt, diese Thatsache äußerst deutlich zu veranschaulichen; die Metalle



zugeben, welche sich mit der Temperatur vermindert, kommt den festen Körpern ebensowohl zu, wie den Flüssigkeiten, wenn auch in weit geringerem Grade.

Zunächst möchte ich einige Versuche mitteilen, welche ich angestellt habe, um mich von der Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides bei gewöhnlicher Temperatur zu überzeugen.

In eine kleine gut getrocknete Flasche, deren Stopfen ein U-Rohr mit seitlich gebogenen Enden durchdrang, brachte ich einige Sublimatstücke und liefs durch das Rohr einen schnellen Strom kalten Wassers fließen. In dieser Weise tauchte ich ein kaltes Rohr in einen Raum ein, den ich auf jede gewünschte Temperatur bringen konnte, und ersichtlich würden sich auf dieser kalten Fläche Krystalle ansetzen, wenn die Atmosphäre im Fläschchen Sublimatdämpfe enthielt, da ganz der gleiche Vorgang stattfinden muß, wie bei Wasserdämpfen, welche sich auf kalten Gegenständen kondensieren, wenn die Atmosphäre damit gesättigt ist. Als ich diese Flasche bei ungefähr  $60^{\circ}$  aufbewahrte, genügten thatsächlich 6 Stunden dazu, daß sich das kalte Rohr mit einem Reif von Quecksilberchlorid bedeckte, wodurch die Gegenwart von Sublimatdämpfen in einer Atmosphäre von  $60^{\circ}$  offenbar erwiesen ist. Am 23. November wurde eine ähnliche Flasche im Laboratorium aufgestellt, und nach 10 Tagen, während welcher die Temperatur im Saale  $19^{\circ}$  nicht überstieg, konnte ich feststellen, daß ein kleiner fast mikroskopischer Krystall sich an der Krümmung des kalten Rohres festzusetzen begann, eine äußerst feine Nadel von kaum 1 mm Länge. Später konnte ich noch die Bildung dreier anderer sehr kleiner Krystalle feststellen. Demgemäfs ist das Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ganz deutlich flüchtig.<sup>1</sup>



Fig. 1.

Zugleich habe ich einen weiteren Versuch angestellt, um diese geben bei verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen Dämpfe ab. (Vergl. hierzu die Arbeit, welche in Bälde in der *Zeitschr. phys. Chem.* erscheinen wird: W. SPRING, Über das Auftreten bei den Metallen im festen Zustande, einiger charakteristischen Eigenschaften des flüssigen und gasförmigen Zustandes.)

<sup>1</sup> Einige Versuchsrohre, welche in flachen Tafeln krystallisiertes Sublimat enthielten (ich werde die Krystalle später beschreiben) wurden länger als 6 Monate in einer Schublade aufbewahrt. Zur Zeit ist der obere Teil mehrerer Röhren mit dünnen Fasern, ähnlich wie mit Spinnwebenfäden, bedeckt.

Flüchtigkeit auch quantitativ zu messen. Im Tubus eines grossen Exsikkators brachte ich zwei Röhren an, von welchen die eine bis auf den Boden reichte; durch diese letztere liess ich gut getrocknete Luft eintreten, indem ich mit einer Wasserpumpe am anderen Rohr leicht ansog. Auf diese Weise stieg die Luft Blase für Blase von unten nach oben durch den Exsikkator, wobei die Atmosphäre dieser kleinen Kammer konstant erneuert wurde. In halber Höhe brachte ich zwei kleine sorgfältig abgewogene Krystallisationsschälchen, von denen das eine  $\text{HgCl}_2$ , das andere  $\text{HgBr}_2$  enthielt, sowie einen kleinen, ebenfalls gewogenen Tiegel an, welcher am Boden einen kleinen Kuchen von vorher geschmolzenem  $\text{HgCl}_2$  enthielt. Der Apparat war im Keller aufgestellt; er wurde am 1. Juli 1893 in Thätigkeit gesetzt und hat bis zum 6. November ganz regelmässig funktioniert. Der Versuch dauerte demnach 4 Monate; die Temperatur des Kellers überschritt auch an den heissesten Augusttagen  $20^\circ \text{C}$ . nicht.

Der kleine Porzellantiegel, welcher eine Schicht von geschmolzenem  $\text{HgCl}_2$  enthielt, deren freie Oberfläche einen Durchmesser von 0.013 m besaß, erlitt einen Gewichtsverlust von **0.0013 g**.

Die kleine Krystallschale von 0.020 m Durchmesser enthielt umkrystallisiertes und umsublimiertes  $\text{HgCl}_2$ , welches fein pulverisiert und auf dem Boden des Schälchens zu einer völlig ebenen, dünnen Schicht angehäuft war; der Gewichtsverlust desselben betrug **0.0018 g**.

Die zweite Krystallschale mit einem Durchmesser von 0.033 m enthielt  $\text{HgBr}_2$  und verlor an Gewicht **0.0019 g**.

Diese Gewichtsunterschiede, so gering sie auch sind, erweisen deutlich, dass das Quecksilberchlorid und -bromid bei gewöhnlicher Temperatur noch die Eigenschaft besitzen, sich zu verflüchtigen. Aus den numerischen Resultaten ergibt sich ferner, dass  $\text{HgBr}_2$  weniger flüchtig als  $\text{HgCl}_2$  ist; weiter lässt sich daraus schliessen, dass, wenn auch die Sublimationsspannung des  $\text{HgCl}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur nicht gleich Null ist, sich dieses Salz dennoch bei nur wenig niedrigeren Temperaturen als wirklich vollkommen unveränderlich betrachten lässt.

Um die Temperaturgrenze für die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids festzustellen, erschien es mir unerlässlich, die relative Flüchtigkeit dieses Salzes bei verschiedenen Temperaturen zu messen; die verschiedenen gefundenen Zahlen könnten dann als Ordinaten für eine Kurve dienen, deren Verlängerung gegen die Temperaturaxe uns einen Durchschnittspunkt entsprechend der Anfangstemperatur der Verflüchtigung des Sublimats liefern würde, also eine Tem-



peratur, unterhalb welcher das Salz offenbar als vollkommen unveränderlich betrachtet werden könne.

Die aus meinen Versuchen erhaltenen Zahlen haben mich nicht zum gewünschten Resultat geführt. Die Resultate meiner Versuche selbst haben ganz klar obige Anschauung widerlegt, welche offenbar nicht richtig ist, denn selbst im Prinzip läßt sich keine Grenze für die Flüchtigkeit der Körper feststellen. Die Unterscheidung zwischen Sublimation fester Körper und Verdunstung von Flüssigkeiten ist thatsächlich unbegründet, da die festen Körper ebenso gut wie die Flüssigkeiten Dämpfe abgeben und alle Körper bei jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung besitzen. Die ersten Messungen der Dampfspannung fester Körper sind von REGNAULT am Eis ausgeführt worden; RAMSAY und YOUNG haben diese Versuche beträchtlich ausgedehnt und auch mit einer Reihe anderer fester Substanzen gearbeitet. Zu bemerken ist, daß die erhaltenen Kurven sich von denen der Dampfspannungen von Flüssigkeiten nicht unterscheiden und, abgesehen von einem ganz geringen Knick am Schmelzpunkt, den letzteren folgen; sie sind alle asymptotisch zur Axe und steigen schnell mit der Temperatur. Die Gestalt dieser Kurven ist außerdem für alle bis jetzt untersuchten Substanzen die gleiche. Nach REGNAULT läßt sich das Gesetz der Änderung der Dampfspannungen durch die vereinfachte Formel

$$\log f = a + b \alpha^t$$

ausdrücken, wo  $f$  die Dampfspannung bei der Temperatur  $t$ ,  $\alpha$ ,  $a$  und  $b$  die Versuchskonstanten sind. Bei Anwendung dieser Formel auf die äußersten Temperaturen erhält man für

$$t = \infty : \text{Grenz} - \log f = a,$$

d. h. unbegrenzte Temperatursteigerung erhöht jenseit einer bestimmten Grenze die Dampfspannung nicht;

$$\text{für } t = -\infty \text{ findet man } f = 0,$$

d. h. für  $t = -\infty$  ist die Dampfspannung gleich Null; demnach wird die Flüssigkeit oder, allgemein die betrachtete Substanz, Dämpfe abgeben, so niedrig die Temperatur auch sei, d. h. bis zum absoluten Nullpunkt.<sup>1</sup>

Gleichwohl braucht man diese Überlegung nicht ohne Vorbehalt gelten zu lassen. Allerdings ist unterhalb einer gewissen Temperatur die von einem Körper abgegebene Dampfmenge so ge-

<sup>1</sup> Vergl. DITTE: De quelques propriétés générales des corps. 466 (in FRÉMY's *Encycl. chim.*: Introduction).

ring, daß es in Wirklichkeit unmöglich wird, ihre Existenz nachzuweisen: So lassen sich thatsächlich die meisten festen Körper nicht als bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig betrachten, obwohl man ihnen theoretisch eine gewisse Sublimationsspannung, so schwach sie auch sei, zuschreiben müßte. Geben wir gleichwohl völlig zu, daß die Körper thatsächlich von sehr niedrigen Temperaturen an bis zu ihrem Siedepunkt hinauf Dämpfe abgeben, obwohl in so minimaler Menge, daß diese schliesslich unseren Untersuchungsmitteln gänzlich entgehen, so werden wir doch freiwillig einräumen, daß für jeden Körper eine Temperatur besteht, bei welcher seine Moleküle nicht mehr im stande sind, in den gasförmigen Zustand überzugehen, also eine Temperatur, für welche die Dampfspannung in Wirklichkeit gleich Null wird.

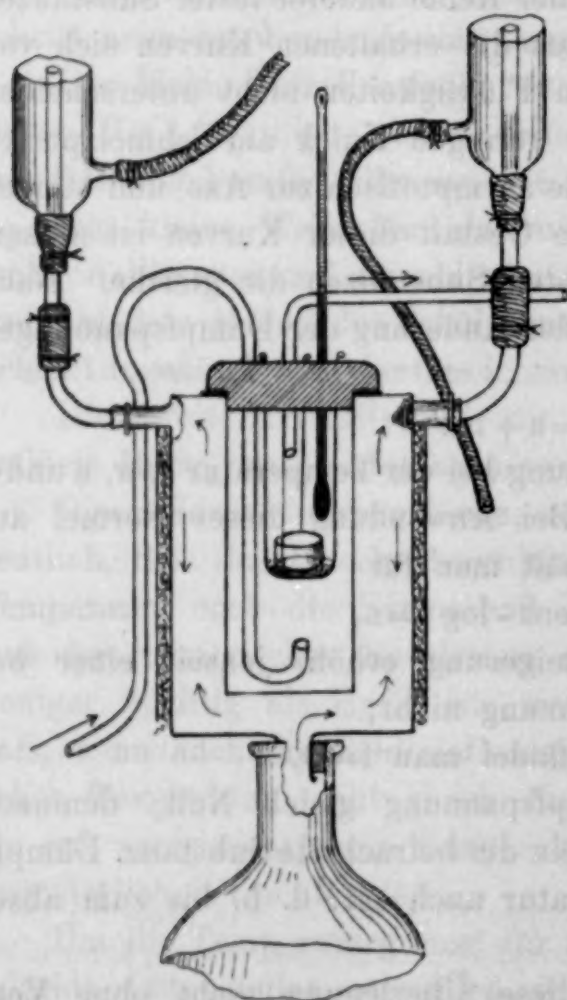


Fig. 2.

Die direkte Messung der Dampfspannung von festem Quecksilberchlorid bei Graden, welche der gewöhnlichen Temperatur nahe liegen, ist unausführbar. Die dynamische Methode läßt sich im vorliegenden Falle überhaupt nicht gebrauchen, und die statische Methode wäre nur für verhältnismässig beträchtliche Spannungen anwendbar, abgesehen von der außerordentlichen Schwierigkeit einer solchen Arbeit.

Meiner Ansicht nach ist es im vorliegenden Falle vorzuziehen, sich mit ganz gebräuchlichen, aber scharfen Grössen zu begnügen, wie sie ein anderes Messungsmittel dieser schwachen Dampfspannungen liefert. Thatsächlich läßt sich durch einfache Gewichts-  
differenz die Sublimatmenge ermitteln, welche eine bestimmte freie Salzoberfläche in gegebener Zeit verdampfen lassen kann, und wenn alle übrigen Bedingungen die gleichen bleiben, so können wir diese Menge als Funktion der Temperatur messen. Zu diesem Zwecke



habe ich mich eines Apparates bedient, dessen Durchschnitt uns Figur 2 zeigt.

Derselbe besteht aus einem Bad für konstante Temperatur, in welchem die Atmosphäre durch einen trockenen heißen Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit und mit der Richtung von unten nach oben beständig erneuert wird. Der Stopfen, welcher die kleine obere Kammer verschließt, ist fest in das Bad eingeklemmt, und außerdem sorgt ein oben angeklebter Kautschukring für festen Verschluss. Vier Messingdrähte tragen eine kleine Scheibe von Metalldrahtnetz, welche den Zweck hat, die kleine gewogene Krystallschale aufzunehmen. Das Bad setzt sich aus zwei in einander gehenden Cylindern zusammen, welche zwischen sich einen ringförmigen Raum freilassen, durch den man die Dämpfe zirkulieren lassen kann; zwei senkrechte Kühler kondensieren diese Dämpfe und lassen sie in den Ballon zurückfließen, in welchem sich eine gegebene Flüssigkeit im konstanten Sieden befindet. Dieses Bad ist äußerlich mit Pelzwerk umgeben.

Die verschiedenen Flüssigkeiten, welche ich angewandt habe, sind: Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Benzol, Wasser, Gährungsamylalkohol und rohes Xylol. Leider konnte ich diese Temperaturgrenzen nicht überschreiten, denn unter  $55^{\circ}$ , sowie über  $130^{\circ}$  macht die Summe der möglichen Fehler die gefundenen Werte weniger zuverlässig.<sup>1</sup>

Bei allen meinen Versuchen habe ich mich der gleichen Krystallisationsschale von 0.020 m innerem Durchmesser bedient. Das Quecksilberchlorid wurde jedesmal erneuert, und mit Hilfe eines Spatels sehr regelmäÙig auf dem Boden der Schale zu einer Schicht von 2 mm Höhe ausgebreitet. Das Sublimat war frisch sublimiert und bildete unfühlbare Nadeln.

Die 18 Bestimmungen, welche ich ausführte, haben mir in Summa folgende Zahlen geliefert:

<sup>1</sup> Der benutzte Apparat besitzt einige Nachteile, da man denselben nicht bei jeder gewünschten Temperatur funktionieren lassen kann. Ferner können die Temperaturschwankungen bei Graden über  $150^{\circ}$  eventuell eine beträchtliche Höhe erreichen, d. h. gerade dann, wenn sehr konstante Temperaturen erforderlich sind; denn die Flüchtigkeit des Salzes steigt sehr schnell mit der Temperatur, und somit würden Fehler infolge einer geringen Temperaturdifferenz diese Flüchtigkeit auch verstärken. Außerdem kann die Geschwindigkeit des Luftstromes geringe Änderungen erleiden, und diese Geschwindigkeit ist nicht bekannt.

Temperatur 125°	Gewichtsverlust 0.2800 g in 20 Stunden.
" 113°	" 0.1446 g " 20 "
" 99°	" 0.0512 g " 20 "
" 79°	" 0.0089 g " 20 "
" 64 $\frac{1}{2}$ °	" 0.0039 g " 20 "
" 60 $\frac{3}{4}$ °	" 0.0021 g " 20 "
" 56 $\frac{1}{2}$ °	" 0.0011 g " 20 "

Nehmen wir die Temperaturen als Abszissen und obige Werte als Ordinaten, so erhalten wir folgendes Diagramm:

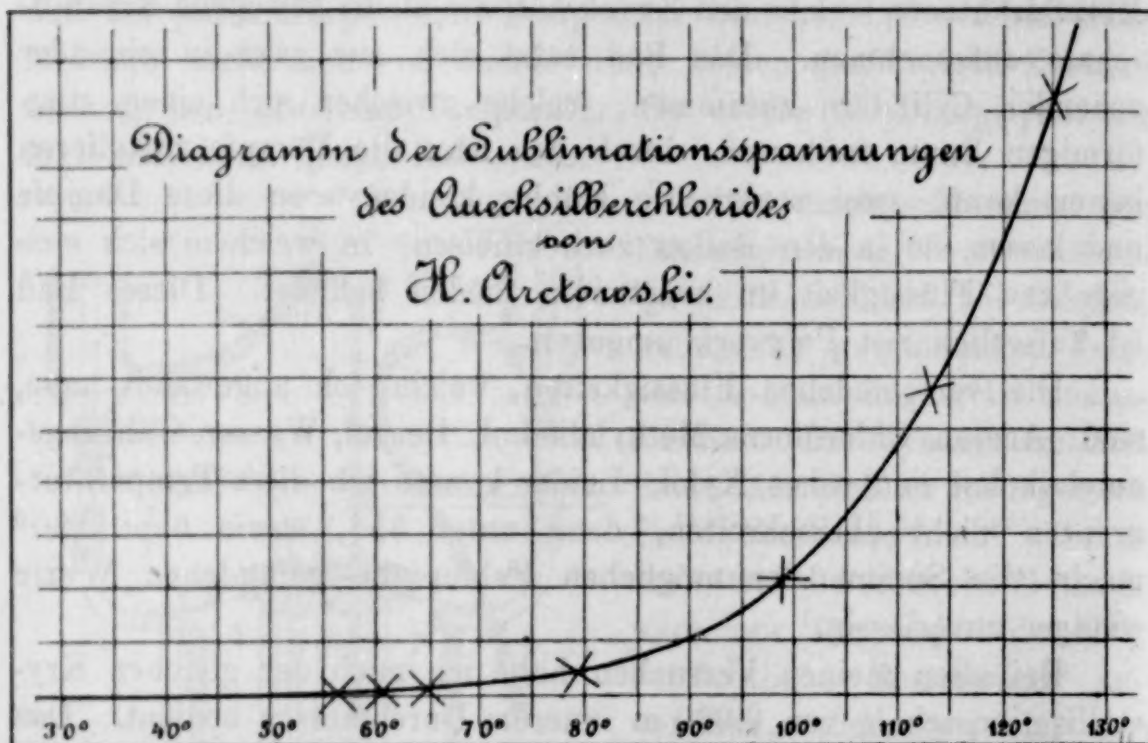


Fig. 3.

Wie man sieht, genügen die erhaltenen Punkte, um deutlich zu erweisen, daß die Linie für die relative Flüchtigkeit des Sublimats sich unbegrenzt der Temperaturaxe nähert, ohne diese erreichen zu können: sie ist ihr asymptotisch. Deshalb stoßen wir auf die absolute Unmöglichkeit, eine Grenztemperatur für die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides festzusetzen, wenn wir auch praktisch die Kurve bei +15° aufhören lassen können.

Zu bemerken ist noch, daß wir nach den erhaltenen numerischen Resultaten eine Kurve als Funktion der Zeit ziehen könnten, womit wir eine Kurve für die Werte der Verdampfungsgeschwindigkeit des Sublimats bei verschiedenen Temperaturen erhalten würden. Für den Augenblick jedoch bieten diese Werte kein Interesse dar, während die obige Kurve sehr interessant ist: alle Werte sind



thatsächlich unter einander vergleichbar, sie sind alle unter identischen Bedingungen erhalten worden; diese Kurve ist also diejenige der Sublimationsspannungen. Nebenbei hat DE HEEN an einer ganz beträchtlichen Reihe von Flüssigkeiten experimentell nachgewiesen, daß die verdampfte Flüssigkeitsmenge für eine bestimmte Stromgeschwindigkeit direkt proportional der Dampfspannung ist.<sup>1</sup>

Demnach ändern sich die Verdampfungstensionen proportional den Dampfspannungen, und infolgedessen ist unsere Kurve gleichzeitig ein Bild für die Dampfspannungen des festen Quecksilberchlorids.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Bull. Acad. Belg.* [3] 21, 18.

<sup>2</sup> Hinsichtlich der Dampfspannungskurve ist noch zu bemerken, daß die Ordinaten unserer Figur sehr in die Länge gezogen sind. Andererseits muß ich darauf hinweisen, daß diese Bestimmungen bis zu einer Temperatur durchgeführt, bei welcher die gewöhnliche Methode anwendbar ist, — eine, oder ein paar Bestimmungen der wahren Dampfspannung auf unsere Kurve bezogen, genügen werden, um die Abstufung der Ordinaten, in Millimetern Quecksilber ausgedrückt, festzustellen. — Wie bekannt, liegt der Siedepunkt des Sublimates bei etwa 295°, d. h. bei dieser Temperatur erreicht seine Dampfspannung 760 mm, weshalb es nichts Auffallendes hat, daß die Dampfspannung des Quecksilberchlorides schon weit unter seinem Schmelzpunkt 265° sehr beträchtliche Werte erreicht.

*Lüttich, Institut de chimie générale, den 16. Juli 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1894.

## Über schwefligmolybdänsaure Salze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Beim Studium der Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren war es mir gelungen, wohlcharakterisierte Verbindungen von Oxalaten mit vanadinsäuren Salzen darzustellen,<sup>1</sup> also die Salze zweier Säuren zu sogenannten komplexen Verbindungen zu vereinigen, die in freiem Zustande sich sofort mit einander umsetzen. Die Existenz dieser Verbindungen, denen die Zusammensetzung  $3R_2O.V_3O_5.4C_2O_3 + x \text{ aq.}$  zukam, liefs sich nur dadurch erklären, dafs der Säurewasserstoff der sauren Oxalate durch einen Vanadatrest ersetzt war, dafs sie mithin die Konstitution neutraler Oxalate haben, in denen ein Basisatom durch ein Radikal vertreten ist. Diese Versuche stützten die Auffassung der „komplexen Salze“ als „Kondensationsprodukte“.<sup>2</sup>

Ganz analoge Verbindungen liegen in den von PÉCHARD gleichzeitig entdeckten, schwefligmolybdänsäuren Salzen vor.<sup>3</sup> Auch hier verbinden sich die Salze von Säuren, die im freien Zustande neben einander nicht existenzfähig sein können, zu schön krystallisierenden Körpern, die unzweifelhaft auch als „komplexe Salze“ zu bezeichnen sind.

Diese Analogie veranlafste mich, einige der von PÉCHARD beschriebenen Verbindungen darzustellen, um ihre Reaktionen zu studieren. Ich erhielt hierbei zu meiner Überraschung, trotzdem die angegebenen Vorschriften genau eingehalten wurden, so wesentlich abweichende analytische Resultate, dafs eine eingehendere Untersuchung der Einwirkungsprodukte der schwefligen Säure auf die Salze der Metallsäuren angebracht schien. Die vorliegende Mitteilung behandelt zunächst nur die von PÉCHARD entdeckten Molybdänsulfite.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine mäfsig konzentrierte Lösung des molybdänsäuren Ammons des Handels  $3(NH_4)_2O.7MO_3 + 4H_2O$  oder  $5(NH_4)_2O.12MO_3.7H_2O$  wird, wie

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 369.

<sup>2</sup> FRIEDHEIM, Diese Zeitschr. 2, 315—401 u. folg. Bände.

<sup>3</sup> Compt. rend. 116, 1441—1444. Ann. chim. phys. (1893) [6] 30, 395 u. ff.

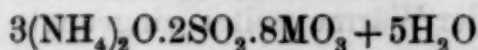




Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	$\text{MO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
10.44	8.71	75.18	5.65
<u>52</u>	<u>64</u>	<u>144</u>	<u>18</u>
0.201	0.136	0.522	0.315
1.48	1	3.84	2.31

das zu der Formel



führen würde.

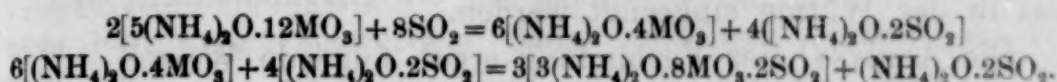
	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 106$	10.22 %	10.44 %	$4(\text{NH}_4)_2\text{O} = 208$ 10.68 %
$2\text{SO}_2 = 128$	8.37 „	8.71 „	$2\text{SO}_2 = 192$ 9.86 „
$8\text{MO}_3 = 576$	75.48 „	75.18 „	$10\text{MO}_3 = 1440$ 73.90 „
$5\text{H}_2\text{O} = 90$	5.93 „	5.67 „	$6\text{H}_2\text{O} = 108$ 5.56 „
	<u>900</u>		<u>1948</u> 100.00 %

Diese Abweichungen von den Resultaten PÉCHARDS verursachten zahlreiche Wiederholungen des Versuches und die Untersuchung der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Anschüsse. Von den oben angegebenen Analysen sind I und II solche desselben einmal umkrystallisierten Produktes, IV eines nicht umkrystallisierten Körpers, III sowie V-VII die Analysen verschiedener Darstellungen, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen, — wechselnde Konzentration der Lösungen, verschieden lange Einleitungsdauer der schwefligen Säure — erhalten waren. In den angeführten Analysen sind die für die schweflige Säure erhaltenen Werte stets zu hoch und demgemäfs die anderen Werte etwas herabgedrückt. Es erklärt sich dies leicht aus der Anwesenheit des grofsen Überschusses an schwefliger Säure, der zur Bildung der Körper notwendig ist und auch bei der Umkrystallisation zugesetzt werden mufs. Nichtsdestoweniger unterscheiden sich die erhaltenen Werte konstant so wesentlich von den von PÉCHARD angegebenen, dafs, die Identität der von ihm und mir erhaltenen Körper vorausgesetzt, die bei der vollständigen Übereinstimmung aller Eigenschaften kaum zu bezweifeln sein dürfte, nur die Annahme möglich ist, dafs jenem Forscher kein reines Analysenmaterial vorgelegen hat.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Körper, verglichen mit der des Ausgangsmaterials, zeigte, dafs hier die Reaktion wie bei der Bildung komplexer Salze vor sich gegangen ist, indem dem einen Salze durch die zugesetzte Säure Basis entzogen wird und die dadurch gebildeten sauren Salze sich zu der komplexen Verbindung kondensieren. Es war also auch anzunehmen, dafs ein zweites

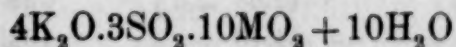


Reaktionsprodukt sich in der Lauge finden würde. Die verschiedenen Anschüsse einer und derselben Darstellung ergaben jedoch fast nur die oktaëdrischen Krystalle des oben analysierten Körpers, und erst im letzten Anschufs schieden sich aus sirupöser Lauge daneben außerordentlich geringe Mengen nadelförmiger Krystalle aus, die in ihrem Habitus vollständig dem Ammoniumsulfid gleichen, analytisch jedoch nicht identifiziert werden konnten. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich demnach nach den Gleichungen



### Schwefligmolybdänsaures Kali.

Zur Darstellung dieses Salzes schmolz PÉCHARD Kaliumkarbonat mit Molybdänsäure im Verhältnis der zur Bildung Bimolybdat oder des „gewöhnlichen Kaliummolybdates“<sup>1</sup> notwendigen Mengen. Die Auflösung der Schmelzen zersetzte sich in feine seidenartige Nadeln von Kaliumtrimolybdat und in neutrales Molybdat, das in Lösung blieb. In diese Masse wurde schweflige Säure eingeleitet, wobei sich das an und für sich unlösliche Trimolybdat auflöste und die Einwirkung der Säure dieselben Erscheinungen hervorbrachte wie beim Ammoniumsalze. Aus der Lauge setzten sich alsdann schöne hellgelbe, prismatische Krystalle ab, für die PÉCHARD die dem Ammoniumsalze analoge Zusammensetzung



fand.

Zur Ausführung desselben Versuches benutzte ich das Kalisalz:  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , das in reicher Ausbeute erhalten wurde, als zu einer konz. Lösung einer Schmelze von 1 Mol.  $\text{MO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  so lange unter Umrühren Salpetersäure gesetzt wurde, bis die Lösung gegen Lackmus neutral reagierte. Das in prismatischen Krystallen sich ausscheidende Salz wurde sofort abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet, da es sich in der Lauge sowohl wie in feuchtem Zustande leicht in Kaliumtrimolybdat zersetzt. Eine Suspension dieses Salzes in kaltem Wasser wurde mit schwefliger Säure behandelt, wobei alle von PÉCHARD angegebenen Erschei-

<sup>1</sup> Ob mit dem gewöhnlichen („ordinaire“) Kaliummolybdat das Salz 5:12 oder das normale Salz gemeint ist, ist nicht ersichtlich. Das Salz 5:12 ist allerdings beim Ammoniumsalze die gewöhnliche im Handel vorkommende Verbindung, jedoch nicht beim Kaliumsalze, wo sie sehr unbeständig und schwer darzustellen ist.

nungen auftraten. Es schieden sich beim freiwilligen Verdunsten im Exsikkator bei den ersten zwei Anschüssen die kleinen prismatischen gelblichen Krystalle des Kaliummolybdänsulfites aus, dann zersetzte sich die Mutterlauge, und spätere Anschüsse brachten, trotz wiederholten Zusatzes von schwefliger Säure, Kaliumtrimolybdat. Das Molybdänsulfid konnte nicht umkrystallisiert werden, da es sich hierbei unter Abgabe von schwefliger Säure sofort in Trimolybdat zersetzte; aus demselben Grunde durfte auch die Mutterlauge niemals in der Wärme eingeeengt werden.

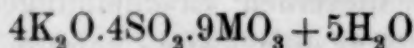
Die Analyse<sup>1</sup> der Verbindung ergab folgende Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
K <sub>2</sub> O	—	18.57	—	18.62	18.34	18.51 %
SO <sub>2</sub>	12.66	12.62	12.73	12.44	12.71	12.63 „
MO <sub>3</sub>	—	64.26	—	64.64	64.40	64.43 „
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	4.43 „

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

K <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	MO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
18.51	12.63	64.43	4.43
94	64	144	18
0.197	0.197	0.447	0.246
1	1	2.26	1.25

das zur Formel



führt.

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
4K <sub>2</sub> O = 376	18.63 %	18.51 %	4K <sub>2</sub> O = 376 17.19 %
4SO <sub>2</sub> = 256	12.68 „	12.63 „	3SO <sub>2</sub> = 192 8.77 „
9MO <sub>3</sub> = 1296	64.23 „	64.43 „	10MO <sub>3</sub> = 1440 65.81 „
5H <sub>2</sub> O = 90	4.46 „	4.43 „	10H <sub>2</sub> O = 180 8.23 „
	2018		2188

Weitere Reaktionsprodukte konnten aus der Mutterlauge nicht isoliert werden. Dieselbe zersetzte sich beim Einengen und selbst im Vakuum unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat.

Einige Absättigungsversuche einer konzentrierten Lösung von neutralem Kaliummolybdat K<sub>2</sub>OMO<sub>3</sub>, erhalten durch Schmelzen von 1 Mol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1 Mol. MO<sub>3</sub>, führten zu denselben Resultaten, nur daß hierbei aus der Mutterlauge eine gröfsere Menge von Kaliumbisulfid und auch von Trimolybdat sich abschied.

<sup>1</sup> Zur Molybdänsäure und Kaliumbestimmung wurde eine gewogene Menge des Salzes mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, bis alle SO<sub>2</sub> entwichen war und die Molybdänsäure durch einige Tropfen Methylalkohol reduziert. In der Lösung wurde Molybdän unter Druck durch H<sub>2</sub>S gefällt, das abfiltrierte Schwefelmolybdän durch vorsichtiges Rösten im gewogenen Tiegel in MO<sub>3</sub> übergeführt und im Filtrat von Schwefelmolybdän Kali als Kaliumsulfat gewogen.



### Schwefligmolybdänsaures Natron.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Natronsalzes, das Salz  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MO}_3 + 38\text{H}_2\text{O}$  wurde ganz ebenso wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Es ist im Gegensatz zu diesem eine außerordentlich beständige Verbindung, krystallisiert in glänzenden zolllangen Krystallen und läßt sich beliebig oft unzersetzt umkrystallisieren.

Die Erscheinungen, die bei der Sättigung einer konz. Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure auftraten, entsprachen vollständig den bei dem Ammonium- und Kaliumsalze beobachteten. Beim Einengen der durch teilweise Reduktion etwas blaugefärbten Lösung schieden sich aus sirupöser Lauge beträchtliche Mengen schön ausgebildeter, großer, an und für sich farbloser Krystalle (sie waren öfters durch eingeschlossene Lauge blau gefärbt) aus. Sämtliche Anschüsse brachten dasselbe Material, nur der letzte daneben außerordentlich geringe Mengen von Natriumbisulfit. Das Salz gab beim Auflösen schweflige Säure ab, liefs sich aber bei Zusatz von schwefliger Säure unzersetzt umkrystallisieren.

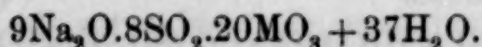
Die Analyse wurde ebenso wie beim Kaliumsalz ausgeführt und hatte folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
$\text{Na}_2\text{O}$	12.21	—	11.97	11.76	11.96	11.97 %
$\text{SO}_2$	11.09	10.93	11.20	11.01	11.21	11.09 „
$\text{MO}_3$	62.33	62.44	62.39	62.22	62.05	62.29 „
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	Differenz 14.65 „

Hieraus ergibt sich das Molekularverhältnis

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	$\text{MO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
11.97	11.09	62.29	14.65
62	64	144	18
0.193	0.173	0.433	0.814
1.12	1	2.50	4.64
8.96	8	20	37.12

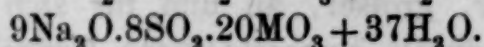
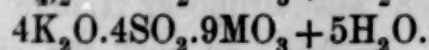
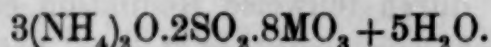
das zu der Formel führt:



Berechnet:	Gefunden:	Berechnet für PÉCHARDS Formel:
$9\text{Na}_2\text{O} = 558$ 12.10 %	11.97 %	$4\text{Na}_2 = 248$ 11.44 %
$8\text{SO}_2 = 512$ 11.09 „	11.09 „	$3\text{SO}_2 = 192$ 8.86 „
$20\text{MO}_3 = 2880$ 62.39 „	62.29 „	$10\text{MO}_3 = 1440$ 66.42 „
$37\text{H}_2\text{O} = 660$ 14.43 „	14.65 „	$16\text{H}_2\text{O} = 288$ 13.28 „
4616		2168

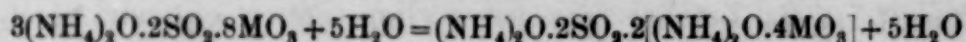
Absättigungsversuche von normalem Natriummolybdat mit schwefliger Säure führten ganz wie beim Kaliumsalz zu derselben Verbindung, nur bildete sich auch hierbei eine grössere Menge Bisulfit.

Im Gegensatz zu den von PÉCHARD gewonnenen Ergebnissen, der durch Einwirkung auf die analogen Ammonium-, Natrium- und Kaliummolybdate stets gleich zusammengesetzte Verbindungen von der allgemeinen Formel  $4R_2O \cdot 3SO_2 \cdot 10MO_3 + x \text{ aq.}$  erhalten haben will, führen die hier angegebenen Resultate zu verschiedenen Formeln für die drei verschiedenen Salze, nämlich:

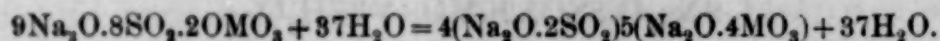


Diese Beobachtung steht durchaus nicht vereinzelt da, vielmehr ist schon oft der Einfluss der Basis bei der Bildung komplexer Verbindung hervorgehoben worden. Um von vielen nur ein Beispiel zu nennen, erhielt FRIEDHEIM<sup>1</sup> durch Einwirkung von 1 Mol.  $CrO_3$  auf 1 Mol.  $KH_2AsO_4$  die Verbindung  $2K_2OAs_2O_5 \cdot 4CrO_3 + H_2O$ , während beim entsprechenden Versuche mit dem Ammoniumsalze die Verbindung  $3(NH_4)_2OAs_2O_5 \cdot 8CrO_3$  gewonnen wurde.

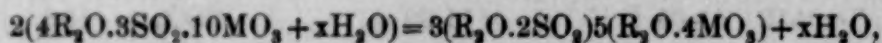
So kompliziert die vorliegenden Körper zusammengesetzt erscheinen, so lässt sich doch ihre Konstitution ganz einfach erklären, wenn man bedenkt, dass ihre Bildung, wie schon oben beim Ammoniumsalze des näheren nachgewiesen ist, vollständig der aller anderen komplexen Salze entspricht. Die schweflige Säure entzieht den Salzen  $5R_2O \cdot 12MO_3$  Basis, es bildet sich dabei Bisulfit, das in den Lösungen nachgewiesen wurde, und das saure Molybdat  $R_2O \cdot 4MO_3$ , das in wechselnden Verhältnissen sich mit einem Teil des Bisulfites vereinigt. Von diesem Gesichtspunkte gestalten sich die Formeln für das Ammoniumsalz



und für das Natriumsalz



Auf eine analoge Konstitution würde sich allerdings auch die von PÉCHARD angegebene Formel zurückführen lassen:



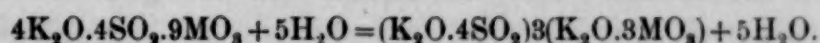
doch sei hier nochmals hervorgehoben, dass niemals ein Körper

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 273—303.



dieser Zusammensetzung erhalten wurde, sondern dafs alle Darstellungen konstant die obigen Resultate ergaben.

Wesentlich anders verhält sich das Kalisalz. Während nämlich von den Verbindungen des Ammoniums und Natriums mit Molybdänsäure zahlreiche saure Salze beständige, wohlcharakterisierte Verbindungen sind, sind die analogen Kalisalze meist sehr labil und nur das Kaliumtrimolybdat ist so auferordentlich beständig, dafs die meisten anderen sauren Verbindungen bei der geringsten Einwirkung — das Salz 5:12 sogar schon beim blofsen Stehen in kaltem Wasser — darin übergehen. Dementsprechend erklärt sich auch die Bildung des schwefligmolybdänsauren Kalis durch Entstehung von Kaliumtrimolybdat, das sich dann mit saurem Sulfit und zwar hier einem hypothetischen Tetrasulfit vereinigt.



Diese Annahmen entsprechen vollständig dem Verhalten der Salze. Ist zur Bildung des Ammonium- und Natriumsalzes schon ein grofser Überschufs von schwefliger Säure nötig, so ist dies beim Kaliumsalz in verstärktem Mafse der Fall; bei den ersteren mufs sich Bisulfit, beim letzteren Tetrasulfit bilden. Beim Lösen gaben alle Salze reichliche Mengen schwefliger Säure ab, da naturgemäfs die sauren Sulfiten sich zersetzen — aus dem Kaliumsalze scheidet sich dabei das fast unlösliche Kaliumtrimolybdat ab — und es bedarf eines Zusatzes von schwefliger Säure, um die ursprünglichen Verbindungen zurückzugewinnen.

In der Voraussetzung, dafs in den vorliegenden Salzen durch Kochen soviel schweflige Säure ausgetrieben würde, dafs neutrales Sulfit zurückbleiben würde und dafs dadurch ein Konstitutionsbeweis für die bisulfit haltigen Natron- und Ammonium- und das tetrasulfit haltige Kalisalz gebracht werden könne, wurde die durch Kochen austreibbare schweflige Säure jodometrisch bestimmt; doch ergab sich, dafs hierbei alle schweflige Säure entweicht, da die sauren Molybdate das neutrale Sulfit zersetzten. Dies Verhalten änderte sich nicht, als versucht wurde, erst durch Zusatz von Chlorbaryum die Molybdate als unlösliche Niederschläge zu fällen und dann die sauren Sulfiten durch Kochen zu zersetzen. Dieses sauren Baryummolybdate sind nicht ganz unlöslich im warmen Wasser und die gelösten Spuren genügen, auch aus den neutralen Sulfiten die schweflige Säure auszutreiben.

Die eigentümliche Fähigkeit der schwefligen Säure „komplexe

Verbindungen“ zu bilden, die basischen Metalloxyden gegenüber schon lange bekannt ist, es sei hier nur an die Kobalt-, Quecksilber- und Platinverbindungen erinnert, ist Metallsäuren gegenüber zum ersten Male in vorliegendem Falle von PÉCHARD beobachtet worden. Dieselbe scheint auch anderen Verbindungen gegenüber zutage zu treten, wie vorläufige Versuche mit Wolframatn ergeben haben und sogar die leicht reduzierbaren Vanadate scheinen, wenn auch sehr labile Verbindungen, mit Sulfiten einzugehen. Hierüber sind noch weitere Versuche in Gang, und ebenso hoffe ich durch Umsetzung der oben beschriebenen Salze mit Metallchloriden weiteren Aufschluß über die Konstitution und die Beziehungen der Verbindungen zu einander zu erhalten.

*Wissenschaftl. chemisches Laboratorium Berlin N, 27. Juli 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1894.



## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Bestimmung des Volumens der Flüssigkeiten und Gase oberhalb der kritischen Temperatur**, von P. DE HEEN. (*Bull. Acad. Belge.* 27 [3], 580—594.)

**Experimenteller Beweis des rein nebensächlichen Charakters des kritischen Zustandes**, von P. DE HEEN. (*Bull. Acad. Belge.* 27 [3], 348—354.)

**Über die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinnlegierungen**, von B. WIESENGRUND. (*Wied. Ann.* 52, 777—792.)

**Über die Schnelligkeit der Reduktion von Eisenchlorid durch Zinnchlorür**, von LOUIS KAHLENBERG. (*Journ. Amer. Chem. Soc. Anal. appl. Chem.* 16, 314.)

**Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente**, von FRANZ STREINTZ. (*Monatsh. Chem.* 15, 285—294.)

**Verteidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber Hrn. S. YOUNG**, von ULRICH DÜHRING. (*Wied. Ann.* 52, 556—588.)

**Über das Linienspektrum des Sauerstoffes**, von B. HASSELBERG. (*Wied. Ann.* 52, 758—761.)

**Über die Spektren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth**, von H. KAYSER und C. RUNGE. (*Wied. Ann.* 52, 93—113.)

**Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett**, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Denkschr. math.-naturwissensch. Klasse d. Wiener Akad.* 61.)

Zur Untersuchung über die Durchlässigkeit ultravioletter Strahlen wurden Gläser von DR. SCHOTT in Jena herangezogen. Am wenigsten durchlässig ist das gewöhnliche Silikat-Flintglas. Das Leichtphosphat-Crownglas besitzt die größte Durchlässigkeit. Kanadabalsam übt im Vergleich mit den Glaslinsen selbst eine geringe Absorption aus. Wiewohl der Quarz alle Gläser an Durchlässigkeit weit übertrifft, so ist an seine Verwendbarkeit für photographische Zwecke nicht ernstlich zu denken, da das meist benutzte diffuse Tageslicht zu arm an ultravioletten Strahlen ist, mithin Crowngläser auch unter Anwendung von Kanadabalsam dem Quarz kaum nachstehen hinsichtlich des photographischen Effektes.

Bei farbigen Glasmassen bestätigt sich die KUNDTsche Regel, indem bei den bleihaltigen, stärker brechenden Gläsern die Absorptionsstreifen gegen das weniger brechbare Ende des Spektrums gerückt sind im Vergleich mit den bleifreien Sorten. Da Boraxglas einen kleineren Brechungsindex besitzt als gewöhnliches Crownglas, so erscheinen bei den gefärbten Sorten des letzteren die Absorptionsstreifen gegen Rot hin verschoben. In Glas gelöstes Gold (Goldrubinglas) zeigt die Absorptionsbanden weiter gegen das rote Ende verschoben, als dies beim Blattgold für sich allein der Fall ist. *Hofmann.*

**Beziehungen zwischen dem Atom- oder Molekulargewicht einfacher Körper und fester Verbindungen und ihrer Dichte**, von F. PISANI. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 88—97.)

**Verwendbarkeit des künstlich hervorgebrachten Pleochroismus bei der Beobachtung der optischen Anomalien der pseudoregulären Substanzen**, von P. GAUBERT. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 121—123.)

Wenn man eine Lösung, aus welcher Krystalle mit pseudoregulärer Symmetrie krystallisieren, mit einem Farbstoff versetzt, welchen dieselben aufzunehmen im stande sind, so kann man oft einen deutlichen Pleochroismus der einzelnen Sektoren erzielen, welche den pseudoregulären Krystall zusammensetzen. Dieser Pleochroismus ist manchmal sehr intensiv und viel leichter zu beobachten, als die meist geringe Doppelbrechung. Versuche mit wasserfreiem Baryumnitrat, Bleinitrat, Strontiumnitrat ergaben vorzügliche Resultate.

Weinschenk.

**Krystallographisch-chemische Untersuchungen**, von A. FOCK, XV. Reihe. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] 23, 215—226.)

**Über die Dimorphie des Natriumchlorats**, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] 23, 266—268.)

Verfasser weist nach, daß die doppelbrechende Modifikation von  $\text{NaClO}_3$  nicht auf eine Verunreinigung mit  $\text{KClO}_3$  zurückzuführen ist, sondern daß sie sich auch anfangs beim Auskrystallisieren einer chemisch reinen Lösung von  $\text{NaClO}_3$  bildet, um sich rasch in die reguläre umzulagern.

Weinschenk.

## Anorganische Chemie.

**Über die Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen**, von LÉO VIGNON. (*Compt. rend.* 118, 1099—1101.)

Sublimatlösungen (1 : 1000) werden, abgesehen von der reduzierenden Einwirkung organischer Substanzen, hauptsächlich durch den Einfluß von Alkali, welches aus dem Wasser, aus der Luft, oder aus den Gefäßen stammen kann, zersetzt. Vergl. hierzu *Diese Zeitschr.* 7, 106.

Friedheim.

**Verunreinigungen des käuflichen Aluminiums**, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 119, 12—15.)

MOISSAN zeigt, daß neben den bekannten Verunreinigungen, Eisen und Silicium, auch Stickstoff und Kohlenstoff im Aluminium vorhanden sind. Ersterer entweicht beim Lösen des Metalles in Kalilauge in Form von Ammoniak. (Geschmolzenes Al absorbiert lebhaft N und erleidet eine kleine Abnahme in Bezug auf Bruch- und Zugfestigkeit.) Kohlenstoff (nachgewiesene Mengen 0.104, 0.108, 0.08%) bleibt beim Auflösen des Metalls zurück und beeinflusst die Güte des Metalles erheblich.

Friedheim.

**Über krystallisiertes Aluminiumkarbid**, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 119, 16—20.)

Im elektrischen Ofen aus Kohle und Metall dargestelltes Aluminiumkarbid,  $\text{C}_3\text{Al}_4$ , bildet gelbliche, durchsichtige Krystalle vom spez. Gew. 2.36, wird von Chlor unter Bildung von  $\text{AlCl}_3$  und Kohle, von Brom analog und von Wasser wie folgt —  $\text{C}_3\text{Al}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 3\text{CH}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$  — zersetzt.

Friedheim.



**Über eine Methode zur Untersuchung des Gasaustausches zwischen lebenden Wesen und der umgebenden Atmosphäre,** von M. BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 2, 289—292.)

**Über die Bildung von Kohlensäure und die Absorption von Sauerstoff durch abgeschnittene Pflanzenblätter,** von M. BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [1894] [7] 2, 293—339.)

**Über Monoäthylphosphorsäure,** von J. CAVALIER. (*Compt. rend.* 118, 1275 bis 1277.)

Angaben über das thermochemische Verhalten der Säure  $H_2(C_2H_5)PO_4$  beim Neutralisieren mit Basen. Die Salze  $R_2(C_2H_5)PO_4$  reagieren neutral gegen Phenolphthaleïn, diejenigen  $RH(C_2H_5)PO_4$  neutral gegen Methylorange. *Friedheim.*

**Über molekulare Umwandlungen von Chromoxydverbindungen,** von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 118, 1146—1149.)

Thermochemische Angaben über die vom Verfasser früher beschriebenen Verbindungen (s. *Diese Zeitschr.* 5, 99, 241, 242 R.). *Friedheim.*

**Zur Kenntnis des chlorchromsauren Kaliums,** von G. HERFELDT. (*Journ. pr. Chem.* 50, 93—94.)

**Über die Einwirkung von Natrium- und Ammoniummolybdaten auf das Drehungsvermögen der Rhamnose,** von D. GERNEZ. (*Compt. rend.* 119, 63—65.)

Das Drehungsvermögen der Rhamnose wird schon durch geringe Zusätze genannter Salze bis zu einem gewissen Maximum, über welches hinaus keine Einwirkung stattfindet, gesteigert. *Friedheim.*

**Über den Einfluss des Druckes auf die Vereinigung von Selen und Wasserstoff,** von H. PILABON. (*Compt. rend.* 119, 73—75.)

Bei niedrigerer Temperatur wächst mit Steigerung des Druckes die Menge des aus den Elementen gebildeten Selenwasserstoffes, bei höherer Temperatur ist dies weniger bemerkbar. *Friedheim.*

**Über das Absorptionsspektrum des Kupferbromids,** von PAUL SABATIER. (*Compt. rend.* 118, 1042—1044.)

Die Farbe einer verdünnten wässrigen Lösung des Bromids ist die gewöhnliche der Kupfersalze. Die Absorption hängt nur von der Dicke der durchstrahlten Schicht ab, ist in Rot stark und nimmt nach Grün ab. Nähere Details im Original. *Friedheim.*

**Das Absorptionsspektrum des bromwasserstoffsäuren Kupferbromids,** von PAUL SABATIER. (*Compt. rend.* 118, 1144—1146.)

Mit HBr versetzte Lösungen von Kupferbromid zeigen purpurne Färbung und selbst bei starker Verdünnung sehr starke Absorption; bei 0.15 g Cu als  $CuBr_2$  und 780 g HBr im Liter ist das Maximum im Blau bei  $\lambda = 503 \mu$  sichtbar. Dieses Verhalten wird zum Nachweis des Kupfers empfohlen. *Friedheim.*

**Über Ammoniakverbindungen einiger Silbersalze,** von JOANNIS und CROIZIER. (*Compt. rend.* 118, 1149—1154.)

Aus den betr. Silbersalzen und trockenem Ammoniak wurden bei niedriger Temperatur die folgenden Verbindungen hergestellt und deren in Klammern beigefügte Dissoziationstemperatur ermittelt:  $AgBr, 3NH_3$  (3.5°);  $2AgBr, 3NH_3$  (34°);  $AgBr, NH_3$  (51.5°);  $*2AgJ, NH_3$  (35°);  $AgJ, NH_3$  (90°);  $*Ag.CN, NH_3$  (102°);  $*AgNO_3, 3NH_3$  (63°);  $*AgNO_3, 2NH_3$  (170°);  $*AgNO_3, NH_3$  (unregelmäßig). Die mit \* bezeichneten Körper sind schon bekannt. *Friedheim.*

# Analytische und Angewandte Chemie.

## Über den Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen, von Em. SCHÖNE. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 117.)

Gegen die Behauptung des Herrn ILOSVAY de N. ILOVA in den *Bull. Soc. Chim.*, daß der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon in der Luft falsch geführt worden sei, daß vielmehr die eingetretenen Reaktionen auf die verwendeten Reagentien einem Gehalt an salpetriger Säure zuzuschreiben seien, wendet sich der Verf., indem er eine eingehende Untersuchung über die Empfindlichkeit der zur Verwendung gekommenen Reaktionen unternimmt. Er findet, daß, bei richtiger Anwendung von Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol als Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd, diese Substanz mit normalem Auge in Lösung, welche 0.1 mg auf den Liter enthält, von Geübteren aber noch bei Mengen von 0.05—0.04 mg an der eintretenden Blaufärbung erkannt werden kann. Unter den gleichen Umständen giebt gebundene salpetrige Säure keine Reaktion und daran ändert auch die Kohlensäure der Luft nichts. Es folgt die Ermittlung des Einflusses von Zeit, Licht und der Menge von zugefügter Diastase auf Guajactinktur und Versuche über Empfindlichkeit dieses Reaktives auf Wasserstoffsuperoxyd, welche ergaben, daß man mittels dieser Tinktur noch 0.03 mg des Superoxydes im Liter mit Sicherheit nachweisen könne. Neutrales Ammoniumnitrit übt keinen merklichen Einfluß auf die Tinktur aus. EM. SCHÖNE kommt mittels dieser besprochenen Reagentien im Gegensatz zu ILOSVAY de N. ILOVA abermals zu dem Schluss, daß das Wasserstoffsuperoxyd ein normaler Bestandteil der Luft ist, daß die Quantitäten allerdings innerhalb weiter Grenzen schwanken. An diese experimentelle Untersuchung schließt sich eine detaillierte Kritik der einschlägigen Versuche L. ILOSVAY de ILOVAS, welche sich außer mit dem Nachweis auch mit der Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd beschäftigen.

Piloty.

## Der Nachweis von Ammoniak mit NESSLERS Reagens, von L. L. DE KONINCK. (*Monit. scient.* [1894] [4] 8, 522—524.)

Verf. weist durch eine größere Versuchsreihe nach, daß entgegen der Behauptung NEUMANN'S (*Diese Zeitschr.* 5, 491 R.), seiner früheren Angabe gemäß (*Diese Zeitschr.* 4, 397), Spuren von Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol durch NESSLERS Reagens nicht nachweisbar sind, und daß in diesen Fällen Quecksilberchloridlösung bessere Resultate ergibt.

Rosenheim.

## Über die Löslichkeit von Weinstein im Alkohol verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen, von J. A. ROELOFSEN. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 464—467.)

In hochprozentigem Alkohol nimmt die Löslichkeit des Weinstein's, wie aus den angegebenen Versuchen und Kurven ersichtlich ist, mit steigender Temperatur ab; bei verdünnterem Alkohol jedoch (von 60%igem an) mit steigender Temperatur zu.

Rosenheim.

## Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen, von L. L. DE KONINCK und E. NIHOUL. (*Monit. scient.* [1894] [4] 8, 504—508.)

Die Substanz wird mit „Salpeterkalk“, einer dem Natronkalk analogen Mischung von 1 Teil salpetersaurem Calcium mit 5 Teilen Ätzkalk gemengt und in einem einseitig zugeschmolzenen Rohre unter Vorlage einer ca. 10 cm



langen Schicht desselben Materials zur Rotglut erhitzt. Aus der salzsauren Auflösung der Mischung wird Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die Methode, die gute Resultate lieferte, hat vor der Salpeterschmelze den großen Vorzug, daß keine Verluste durch Spritzen eintreten können, da „Salpeterkalk“ bei Rotglut nicht schmilzt.

Rosenheim.

**Über die Bestimmung des hydroschwefligsauren Natrons,** von M. E. H.

EKKER. (*Rec. trav. chim.* 13, 36—45.)

Das Verfahren gründet sich auf die Reduktion von Ferricyankalium im Sinne der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{K}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} = \text{K}_3\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 2\text{SO}_2$ . Man führt die Reduktion des auf  $\text{NaHSO}_3$  neutralisierten Bisulfits (mit Natronlauge und Helianthin als Indikator) durch Zinkpulver in einer Stickstoffatmosphäre aus, giebt eine kleine Menge Ferroammonsulfat hinzu und läßt eine titrierte Lösung von Ferricyankalium bis zur Blaufärbung zufließen. Ein Molekulargewicht Ferricyankalium (657.7) oxydiert die einem Atomgewicht Zink entsprechende Menge Hydrosulfit.

Hofmann.

**Eine neue Ausführungsweise der SCHLÖSINGSchen Salpetersäurebestimmungsmethode,** von L. L. DE KONINCK. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 200.)

Durch Anbringung einer geeigneten einfachen Vorrichtung, eines T-Stückes, am Ende der Gasentbindungsröhre stellt der Verf. den Verschluss mittels Quecksilber her, während das Gas nach wie vor über Wasser oder Natronlauge aufgefangen wird. Hierdurch, sowie durch Verlängerung der Ableitungsröhre wird das durch Absorption oder Kondensation verursachte Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit in den Siedekolben wirksam verzögert und das Eintreten von Zwischenfällen vermieden. Aus einem seitlich am Siedekolben angebrachten Trichter wird die Eisenchloridlösung, die Salzsäure und die Nitratlösung in den Kolben gebracht. Ferner wird durch eine vom Verf. konstruierte Wanne das Überführen der Meßröhre behufs Ablesung des Volumens Stickoxyd in einen eigenen Glascylinder vermieden.

Piloty.

**Über den Nachweis der Chlorwasserstoffsäure,** von A. VILLIERS und M.

FAYOLLE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 19—24 und *Compt. rend.* 118, 1152—1154.)

Zum Nachweis von Chlor neben Brom und Jod dient eine Mischung von 400 ccm einer Lösung von Anilin in Wasser und 100 ccm Eisessig. Chlor färbt essigsäures Anilin blauschwarz, in der Wärme rosa. Eine größere Menge Chlor erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Brom giebt ein weißes Substitutionsprodukt, bei Gegenwart von Chlor tritt Färbung auf; Jod ruft keine sichtbare Veränderung hervor. Um Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart größerer Mengen von Brom und Jod nachzuweisen, fällt man mit Silbernitrat und entzieht das  $\text{AgCl}$  durch Lösen mit Ammoniak, kocht aus dem Filtrat das Ammoniak weg und fällt mit Schwefelwasserstoffwasser das Silber. Aus dem Filtrat wird durch Permanganat und Schwefelsäure das Chlor ausgetrieben und in die obige Reaktionsflüssigkeit eingeleitet.

Hofmann.

**Über den Nachweis der Chlorwasserstoffsäure,** von A. VILLIERS und M.

FAYOLLE. (*Compt. rend.* 118, 1204—1206.)

Das durch  $\text{AgNO}_3$  gefällte Gemenge der Silbersalze der Halogenwasserstoffsäuren wird mit stark verdünntem  $\text{NH}_3$  extrahiert, aus der ammoniakalischen Lösung das  $\text{NH}_3$  ganz fortgekocht, mit einem Überschuss von Schwefelwasser-

stoffwasser gekocht, das  $\text{Ag}_2\text{S}$  abfiltriert, und im Filtrat in der im vorigen Referat beschriebenen Weise das Cl nachgewiesen. So gelingt es, noch mit Sicherheit auch Spuren von Chlor neben Brom und Jod nachzuweisen. Cyanwasserstoffsäure ist vorher durch Erhitzen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auszutreiben.

*Friedheim.*

**Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln,** von E. VALENTA. (*Monatsh. Chem.* 15, 249—253).

Es handelt sich um die Bestimmung der Löslichkeit in den zu Fixiermitteln gebrauchten oder vorgeschlagenen Salzlösungen.

*Hofmann.*

**Elektrolytische Bestimmung der Halogene (I. Mitteilung),** von G. VORTMANN. (*Monatsh. Chem.* 15, 280—284.)

Die Lösung des Jodids oder Jodats z. B. in  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit einigen Grammen Seignettesalz und mit 10—20 ccm 10%iger Natronlauge versetzt. Als Anode dient eine Silberscheibe, als Kathode ein Platinblech. Bei einer Stromstärke von ca. 0.05 Ampère scheidet sich alles Jod auf der Anode als festhaftendes  $\text{AgJ}$  ab. Bei mehr als 0.2 g J ist die Anode zu wechseln. Da sich von der Anode aus geringe Metallmengen auf der Kathode niederschlagen, so entspricht die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden der von Silber aufgenommenen Jodmenge. Auch Chlor und Brom können nach vorläufigen Versuchen in dieser Weise bestimmt werden.

*Hofmann.*

**Elektrolytische Scheidung leicht schmelzbarer Metalllegierungen. Ein elektrolytischer Treibprozess,** von W. BORCHERS-DUISBURG. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 13.)

Es wird ein Verfahren mitgeteilt, um aus wismuthaltigem Blei ein sehr reines Blei und ein hochprozentiges Wismut elektrolytisch zu gewinnen. Der Elektrolyt besteht aus einem molekularen Gemisch von KCl und NaCl und dem Rohblei und muß durch Glätte basisch gehalten werden. Als Zersetzungszelle dient ein besonders konstruierter Apparat.

*Piloty.*

**Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmung in Elektrolyten,** von F. KOHLRAUSCH. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 48.)

Die Tauchelektroden wurden konstruiert für Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten, an welchen die Leitfähigkeit bestimmt werden soll, ohne daß die Flüssigkeiten aus den Gefäßen, in welchen sie sich befinden, herausgegossen werden.

*Piloty.*

**Die in der Stolberger Bleihütte angestellten Versuche zum Zwecke der elektrischen Kupfergewinnung,** von E. COHEN-STOLBERG. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 50.)

Die Mitteilung ergibt, daß in der genannten Bleihütte trotz wiederholter Modifizierung des Verfahrens die Kupfergewinnung aus den ihr zur Verfügung stehenden Kupfersteinen auf elektrolytischem Wege keinen Erfolg ergab und deshalb wieder aufgegeben werden mußte.

*Piloty.*

**Ziele elektrochemischer Forschungen,** von F. OETTEL. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. und Elektrochem.* [1894], 55.)

Der Verfasser weist darauf hin, wie kompliziert der Chemismus der meisten elektrischen Vorgänge ist und wie selten einfach verlaufende Elektrolysen seien.



Von der quantitativen Verfolgung dieser Vorgänge verspricht sich der Verfasser eine große Zukunft der Elektrochemie. Auch Herr OETTEL betont mit Recht, wie bei Beschreibung eines elektrolytischen Vorganges nicht genug Wert auf die Angaben über Stromdichte, Trennung, Temperatur und Konzentration der Lösungen u. s. w. gelegt werden könne. *Piloty.*

**Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft**, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 81 und 122.)

**Wissenschaftliche Aufgaben der Elektrochemie**, von FRIEDRICH VOGEL. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 89 und 125.)

Der Verfasser betrachtet zuerst den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Art des Niederschlages und faßt seine Betrachtung in folgendem Ausdruck zusammen:

$$\frac{g \cdot i_0}{s} \leq \sin \gamma \cdot \frac{dl}{dt},$$

worin  $g$  das elektrochemische Äquivalent des betreffenden Metalles,  $i_0$  die Stromdichte,  $s$  das spezifische Gewicht des Metalles,  $\gamma$  den Winkel zwischen der Richtung des kleinsten Diameters und der zugehörigen Begrenzungsebene an dem Krystall des sich ausscheidenden Metalles bedeutet und  $\frac{dl}{dt}$  ausdrücken soll, daß der Krystall in der Zeit  $dt$  um die Größe  $dl$  zu wachsen im stande ist. Dabei ist  $\frac{dl}{dt}$  abhängig von der Temperatur und der Konzentration.

Im weiteren werden die Vorgänge an der Kathode betrachtet und ein Ausdruck aufgestellt, der unter Berücksichtigung der sich abspielenden Nebenreaktionen gestattet, die Ausbeute an Metall vorher zu berechnen. Der Ausdruck lautet

$$g \cdot i_0 \cdot dq \cdot dt - s \cdot dq \cdot dt \cdot \sum \frac{dl}{dt};$$

$q$  = Oberfläche der Kathode.

*Piloty.*

**Einige Versuche über den Einfluß von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf elektrochemischer Reaktionen**, von F. OETTEL. (*Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem.* [1894], 90.)

Die Versuche des Verfassers illustrieren deutlich den Einfluß der genannten Momente.  $A$  bedeutet große,  $a$  kleine Anodenoberfläche, ebenso  $K$  große,  $k$  kleine Kathodenoberfläche. In konzentrierter Lösung wurden dann bei der Kombination  $Ak$ : 94.9% der Theorie von gelöster Oxalsäure, bei der Kombination  $aK$  nur 36.6% der Theorie oxydiert. fernerhin in verdünnter Lösung bei der Kombination  $Ak$  bei sonst gleichen Verhältnissen 67.5% der Theorie, bei der Kombination  $aK$  nur 2.97% der Theorie oxydiert. Ähnliche Resultate ergaben entsprechende Lösungen von Eisen-Oxydul- und Oxydgemengen. *Piloty.*

**Zur technischen Elektrolyse**, von A. COEHN. (*Elektrochem. Zeitschr.* 1, 2.)

**Benutzung elektrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei**, von F. GOPPELSROEDER. (*Elektrochem. Zeitschr.* 1, 3 und 24.)

**Über die elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts vom Zink,**  
VON G. VORTMANN. (*Elektrochem. Zeitschr.* 1, 6.)

Es gelang dem Verfasser durch Elektrolyse der mit einem weinsauren Alkali und Natronlauge versetzten Lösung von Fe und Zn die beiden Metalle zu trennen. Nach den Angaben des Verfassers scheidet sich das Fe schon bei Anwendung einer Akkumulatorzelle aus, während dies das Zn nicht thun soll. Darauf ist die Trennung begründet. Ganz analog geht die Trennung des Kobalts vom Zink vor sich. Schließlich hofft der Verfasser, daß sich die Abscheidung des Kobalts mit einem Strom von 2 Volt Spannung mit Vorteil zur Trennung von Nickel verwenden lasse.

Piloty.

**Die Fabrikation von Kaliumchlorat,** VON DESIRÉ KORDA. (*Mon. scient.* [1894] [4] 8, 502—503.)

Beschreibung des elektrochemischen Betriebes einer Fabrik in Vallorbes (Schweiz.)

Rosenheim.

**Über eine neue Depolarisationsflüssigkeit und ein zur Anwendung derselben neu konstruiertes galvanisches Element,** VON G. OPPERMANN. (*Elektrochem. Zeitschr.* 1, 62.)

**Kleine Laboratoriumsapparate,** VON A. EILOART. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 205.)

1. eine am oberen Ende aufgehängte Bürette;
2. ein Heber, um einen konstanten Flüssigkeitsstand zu erhalten.

Piloty.

**Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evakuieren,** VON C. SCHALL. (*Journ. pr. Chem.* 50, 87—88.)

Verbesserung des vom Verfasser *Journ. pr. Chem.* 45, 134 beschriebenen Apparates.

Hofmann.

**Ein Versuch, die Mengen von Phosphor in drei Stahlproben zu finden,**  
VON CHAS. B. DUDLEY und F. N. PEASE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 217.)

Anläßlich einiger Stahlanalysen weisen die Verf. auf die wenig übereinstimmenden Resultate von Analysen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt waren, hin. Diesen Mangel an Übereinstimmung führen DUDLEY und PEASE auf eine Unvollkommenheit der Methoden zurück und weisen nach eingehender kritischer Prüfung der Methoden darauf hin, daß man bei Gegenwart der ganzen Menge Eisen die Phosphorsäure nicht fällen könne, ohne Eisen mit in den Niederschlag zu bekommen, und daß man die vorherige Trennung der Phosphorsäure von der Gesamtmenge des Eisens unter den folgenden ganz bestimmten Vorsichtsmafsregeln vornehmen müsse. Man gebe zu der Lösung des Stahlmaterials soviel Bromwasser, daß dadurch 0.5 g Eisen in Oxyd übergeführt werden können, gebe dann im Verhältnis zur Masse Eisen wenig Ammoniumacetat hinzu und erhitze. — Der die Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird zur Trennung vom Eisen durch geeignete Behandlung in Ammoniumphosphormolybdat und endlich dieser Niederschlag in Ammonium-Magnesiumphosphat verwandelt. Auf diese Weise gelang es genügend übereinstimmende Resultate zu erzielen.

Piloty.



**Über einige Punkte bei der Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl mittels der volumetrischen Methoden,** von CHAS. B. DUDLEY und F. N. PEASE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 224.)

Im Anschluß an obige Arbeit erfolgt eine detaillierte kritische Untersuchung der volumetrischen Bestimmungen der Phosphorsäure, bei welchen ebenfalls Mangel an Übereinstimmung der erzielten Resultate konstatiert wurde. Hier wurde der Grund für die Unregelmäßigkeiten in der verschiedenen Zusammensetzung der niedergeschlagenen Ammoniumphosphormolybdate, wie sie je nach den Versuchsbedingungen bei der Fällung erhalten wurden, gefunden.

*Piloty.*

**Die genaue Bestimmung von Phosphor durch die Molybdatmethode in Eisen, Stahl und Erzen, welche auch Arsen enthalten,** von JAMES O. HANDY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 231.)

Das Arsen fällt erst bei dauerndem Erhitzen als arsen-molybdänsaures Ammonium. Unterbricht man also das Erhitzen der Lösung bei 85°, so fällt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure und Arsensäure nur erstere aus, falls dieselbe nur in geringer Menge vorhanden ist. Bei Einhaltung richtiger Bedingungen ist nach den Erfahrungen des Verf. unter diesen Umständen also auch bei Anwesenheit von Arsen die Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Ammoniummolybdat exakt.

*Piloty.*

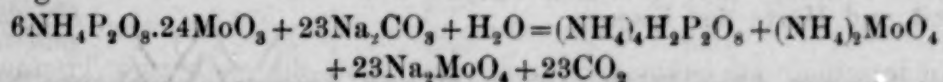
**Bemerkungen und Fragen in Bezug auf DUDLEYS Methode zur Bestimmung von Phosphor in Stahl,** von O. S. DOOLITTLE. (*Journ. Amer. chem. soc.* 16, 234.)

Die Versuche zur Prüfung der volumetrischen Bestimmung des Phosphors in Stahl (vergl. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 519 und obiges Referat), besonders auch bei Gegenwart von Arsen, beschäftigen sich mit der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Phosphorsäure und Molybdänsäure in dem gelben Niederschlag und mit dem Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Arsen (vergl. auch obiges Referat 16, 231).

*Piloty.*

**Über die Bestimmung der Phosphorsäure,** von H. PEMBERTON jr. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 278.)

Der Verf. hat früher (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 15, 382 und *Diese Zeitschr.* 5, 492 R.) bei Ausarbeitung seiner Methode zur Phosphorsäurebestimmung gefunden, daß 23.2 Mol. Na<sub>2</sub>O nötig seien, um 1 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welches in Form von Ammoniumphosphormolybdat vorliegt, in Lösung zu bringen, anstatt wie die Gleichung



verlangt, 23 Mol. Na<sub>2</sub>O. Erneute Analysen unter besseren Bedingungen haben das richtige Verhältnis von Na<sub>2</sub>O zu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nämlich 23:1, ergeben.

*Piloty.*

**Bemerkung über PEMBERTONS Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure, verglichen mit den gebräuchlichen Methoden,** von Wm. C.

DAY und A. B. BRYANT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 282.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 111 Ref.

**Die direkte Bestimmung von citratlöslicher Phosphorsäure,** von B. B. ROSS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 304.)

**Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure**, von A. F. HOLLEMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* **33**, 185.)

Der Verf. ergänzt seine diesbezügliche Methode, die Phosphorsäure mittels Silbernitratlösung bei Gegenwart von Natriumacetat zu fällen und nach VOLHARD zurückzutitrieren (vergl. *Diese Zeitschr.* **5**, 317 R.) dahin, daß ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden und bei ganz unbekanntem Gehalt an Phosphorsäure eine Vorbestimmung derselben auszuführen ist. *Piloty.*

**Kohlenstoffbestimmungsbericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Kommission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden.** (*Stahl u. Eisen* [1894] **14**, 581—591.)

Nach eingehender Prüfung verschiedener Methoden durch REIS, CORLEIS und GERSTNER, deren Resultate veröffentlicht sind, wird als Leitmethode die direkte Oxydation des Eisens durch Chromschwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfatlösung und Einschaltung eines Kupferoxydverbrennungsrohres zur Oxydation etwa gebildeter Kohlenwasserstoffe empfohlen. In Bezug auf die technische Ausführung und die Apparatenanordnung, von der besonders ein neuer von CORLEIS konstruierter Oxydationskolben hervorzuheben ist, muß auf das Original und die darin enthaltenen Abbildungen hingewiesen werden.

*Rosenheim.*

**Über die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen**, von G. LUNGE und A. LWOFF. (*Stahl u. Eisen* [1894] **14**, 624—629.)

Im Anschlusse an eine kritische Besprechung der Arbeiten von LEDEBUR, GÖTTIG und HEMPEL (*Diese Zeitschr.* **6**, 208—211 R.) über denselben Gegenstand machen Verf. einige vergleichende Versuche mit dem von LUNGE und MARCHLEWSKI (*Stahl u. Eisen* [1891] **11**, 666) vorgeschlagenen gasvolumetrischen Verfahren. Sie prüfen vor allem das damals gewählte und nicht näher geprüfte Auflösungsverfahren für Eisen mittels Kupfersulfat oder Kupferchloridchlorammonium und finden, daß, wenn auch minimale Verluste nicht zu leugnen sind, das Verfahren wegen der Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung sowohl, als auch wegen seiner vollständig ausreichenden Genauigkeit für den praktischen Gebrauch ebenso zu empfehlen ist, wie die gasvolumetrische Methode HEMPERS.

*Rosenheim.*

**Veränderung von Eisen und Kohlenstoff beim Abschrecken**, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* **118**, 1258—1260.)

Die Arbeit enthält Angaben über den Einfluß des Abschreckens auf Zugfestigkeit und Härte des Eisens. *Friedheim.*

**Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe**, von H. TISCHAUER. (*Journ. Gasbel. Wasservers.* [1894] **37**, 363—368, 381—385.)

Die Arbeit enthält neben einer erschöpfenden Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur eine Reihe von Untersuchungen, angestellt mit verschiedenem Material (Torf, böhmischer Braunkohle, Saarkohle, Anthracit), deren Hauptergebnisse folgende sind:

Der Stickstoffgehalt der untersuchten Brennmaterialien bewegt sich in den Grenzen von 1—2%, berechnet auf brennbare Substanzen, und zwar nimmt er



mit dem Alter der Brennstoffe ab. Die GröÙe der Ammoniakproduktion schwankt zwischen 0.17 und 0.58 %, doch geben auch hier die jüngeren Brennstoffe die gröÙte Ausbeute. Das Verhältniß zwischen dem bei der trockenen Destillation zurückbleibenden und dem als Ammoniak entweichenden Stickstoff ist derartig, daß 13—24 % als Ammoniak gewonnen werden, nur beim Torf steigt die Produktion auf ca. 35.7 % des Stickstoffes. Weitere Versuche zeigten, daß durch Behandlung der Koke bei 800—900° mit überhitztem Wasserdampf bis zu 85 % des Stickstoffes als Ammoniak zu erhalten sind. Da nun bei der Leuchtgasfabrikation bis jetzt nur 15 % des Stickstoffes verwertet werden, so könnte man durch nachträgliche Behandlung der Koke mit überhitztem Wasserdampf die Ammoniakausbeute wesentlich vergrößern.

Rosenheim.

**Verhüttung der Zinnobererze**, von F. JANDA. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 22, 267—270, 284—286, 297—299.)

**Übersicht der Zinnhüttenprozesse**. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1894] 53, 207—209.)

**Bestimmung von Verunreinigungen im Kupfer des Handels**, von BERTRAM BLOUNT. (*The Analyst* 19, 92.)

Herr BLOUNT teilt mit, daß das von HAMPE (*Chem. Ztg.* 16, 1691) angegebene Verfahren auch von ihm seit langem angewandt wurde, und giebt kleine Abweichungen seines Verfahrens von demjenigen HAMPES an. *Piloty*.

**Über die Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquantationsproben erhaltenen Lösungen**, von E. PRIWOZNIK. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 311—315.)

**Verlust von Gold und Silber während des Verschlackungsprozesses**, von W. G. MASON und J. W. BOWMAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 313.)

**Analysen von Wasser aus Quellen in unmittelbarer Nachbarschaft von Friedhöfen**, von J. A. VOELCKER. (*The Analyst* 19, 107.)

Es folgen die eigenartigen Analysenresultate:

	I.	II.	III.
	per Gallone	per Gallone	per Gallone
	g	g	g
Fester Rückstand . . . . .	23.52	38.36	69.99
Absorbierter Sauerstoff . . . . .	0.039	0.066	0.055
Chlor . . . . .	2.28	4.02	6.78
Chlornatrium . . . . .	3.65	6.57	11.07
Salpetersäure . . . . .	3.67	5.13	12.87
Freies Ammoniak . . . . .	0.006	0.0005	0.0005
Eiweißammoniak . . . . .	0.006	0.013	0.013
Phosphorsäure . . . . .	0.29	0.34	0.52
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0.59	0.74	1.13

*Piloty.*

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Neue Untersuchungen über künstliche Chlorboracite**, von G. ROUSSEAU u. H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* [1894] 118, 1255—1257.)

Wie schon früher (vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 476 R.) ein dem Boracit analoger Körper dargestellt worden ist, in welchem Mg durch Fe ersetzt war, so versuchen die Verf. jetzt auf ähnlichem Wege noch andere Substitutionen vorzunehmen. Die besten Resultate wurden erzielt durch Einwirkung der betreffenden Metallchloriddämpfe auf Boronatrocalcit (bei Anwendung von Borax gelang nur die Darstellung eines Zinkboracites). In den jetzt künstlich dargestellten Boraciten ist Mg durch Zn, Cd, Ni, Co, Mn ersetzt; alle diese sind wohl krystallisiert und bilden Hexaëder, Tetraëder und Rhombendodekaëder. Dagegen konnten auf diesem Wege von dem in der Natur vorkommenden Magnesiaboracit nur spärliche, schlecht ausgebildete Krystallisationen erzielt werden.

Weinschenk.

**Über Boleit, Cumengeit und Percylit**, von E. MALLARD. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 184—195.)

Es wurden früher (vergl. *Bull. Soc. franç. minéral.* [1891], 14, 283) unter den Namen Boleit und Percylit Mineralien von den Kupferlagern von Boleo bei Santa Rosalia, Mexiko, beschrieben, welche in hexaëder- und oktaëderähnlichen Formen krystallisieren, aber als Zwillinge des quadratischen Systems erkannt wurden. Bei der damaligen Analyse lag von den oktaëdrischen Krystallen nur sehr wenig und unreines Material vor, und dieselbe führte zur Annahme, daß die beiden identisch seien. Erneute Untersuchungen ergaben, ebenso wie die synthetische Darstellung der Mineralien, daß die hexaëdrischen Krystalle stets silberhaltig, die oktaëdrischen stets silberfrei sind. Es werden deshalb die ersteren als Boleit bezeichnet; dieselben stellen vielfache Durchkreuzungen einer tetragonalen Substanz, welche den Namen Percylit erhält, dar; während dagegen die oktaëdrischen, silberfreien Krystalle, welche gleichfalls nur pseudoregulär und stärker doppelbrechend als die des Boleit-Percylit sind, als Cumengeit abgetrennt werden. Die chemische Formel der ersteren wäre  $\text{PbCl}_2 + \text{CuOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3}\text{AgCl}$ , die der letzteren  $\text{PbCl}_2 + \text{CuO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Zusammen mit diesen Mineralien finden sich Anglesitkrystalle, welche in inniger Durchdringung mit Gyps verwachsen sind. Es sind dieses dieselben Krystalle, welche früher als Mischungen von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  angesehen und beschrieben wurden.

Weinschenk.

**Künstliche Darstellung des Boleit**, von C. FRIEDEL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 6—8.)

Gefälltes Silber und Bleihydrat werden mit Kupferchlorür im Verhältnis des Boleites, sowie mit geschlämmtem Thon in Wasser angesetzt und mehrere Monate sich selbst überlassen. Es fanden sich dann in dem Thon wenige Krystalle vom Aussehen und den Eigenschaften des Boleites, an welchen nur nicht festgestellt werden konnte, ob sie Silber enthalten. Jedenfalls aber bilden sich ohne Zusatz von Silber nur die pyramidalen Krystalle von Cumengeit, die aber viel leichter und in größerer Menge entstehen.

Weinschenk.



**Künstliche Darstellung von Gyps**, von A. GORGEU. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 8—9.)

Gefällter, schwefligsaurer Kalk in einer Lösung von schwefliger Säure wurde in einer mit einem Korkstopfen verschlossenen Flasche mehrere Jahre stehen gelassen; es hatte sich ein Teil des Kalksulfites oxydiert und am Boden fanden sich bis 3 cm lange, sehr dünne Krystalle von Gyps. *Weinschenk.*

**Über synthetische Bildung von Zinnoberkrystallen**, von J. A. IFFEN. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 114—120.)

Zinnober von Neumarktl, Krain, pulverisiert und einen Monat lang in zugeschmolzener Röhre mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung auf  $80^\circ$  erhitzt, lieferte Neubildungen von Zinnoberkryställchen in einem schwarzen Pulver mit einigen schwarzen Kryställchen, welche aber wahrscheinlich nicht Metacinnabarit sind. Ebenso lieferte schwarzes, amorphes  $\text{HgS}$  mit einer  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung in zugeschmolzenem Rohr, während Juni und Juli dem Tageslicht ausgesetzt, gut bestimmbare Kryställchen von Zinnober. Die Temperatur stieg bei letzterem Versuch nie über  $45^\circ$ . Es ist also nicht als richtig anzusehen, daß Zinnober sich nur bei Temperaturen über  $45^\circ$  bildet. *Weinschenk.*

**Über ein Vorkommen von Apophyllit aus der Gegend von Collo, Constantine**, von L. GENTIL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 11—28.)

**Über ein Vorkommen von Datholith in Algier**, von demselben. (*Ebenda* 85—87.)

In den Drüsen eines Andesits fanden sich am Col de Bou Serdoun bei Collo, Algier, Krystalle von Apophyllit, zusammen mit Laumontit, Kalkspat, Strahlstein, Chlorit, Turmalin, Biotit und Quarz. Der Apophyllit wurde als fluorfrei erkannt; im übrigen wird auf das folgende Referat verwiesen. Eben-  
dasselbst findet sich Datholith in kleinen Krystallen zusammen mit Delessit und einem dem Leuchtenbergit nahestehenden Chlorit, sowie Analcim.

*Weinschenk.*

**Über die Zusammensetzung des Apophyllits**, von C. FRIEDEL. (*Compt. rend.* [1894] 118, 1232—1237.)

Eine größere Anzahl von Vorkommnissen von Apophyllit (Bou Serdoun bei Collo, Algier, siehe voriges Ref., Färöer, Utö, Andreasberg) wurden auf ihren Gehalt an Fluor geprüft und zwar nach der von A. CARNOT modifizierten WÖHLERSchen Methode, aber stets mit negativem Erfolge. Dagegen gaben fast alle beim Erhitzen alkalisch reagierendes Wasser ab, in welchem  $\text{NH}_3$  nachgewiesen wurde, und zwar enthalten die Apophyllite in wechselnder Menge  $\text{NH}_3$  von 0.03—0.5%, welches durch Glühen nicht vollständig ausgetrieben wird; erst durch Digestion einer schwefelsauren Lösung mit  $\text{NaOH}$  erhält man den Gesamtgehalt. Die Abwesenheit von Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure wurde überall sicher konstatiert. Salzsäure nur in Spuren gefunden. Eine die neueren Resultate berücksichtigende Formel kann erst nach weiteren eingehenden Arbeiten aufgestellt werden. *Weinschenk.*

**Chemische Analyse von Wawelliten und Türkisen**, von A. CARNOT. (*Compt. rend.* [1894] 118, 995—998.)

Nach der vom Verfasser früher angegebenen Methode der Fluorbestimmung wurden in 4 Wawellitvorkommnissen (2 irische, 2 nordamerikanische)

Fluor nachgewiesen und ein Gehalt an diesem Element von durchschnittlich 2% bestimmt. Die Analysen führen zu der Formel  $2(\text{P}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2(\text{O}_3\text{F}_6) + 13\text{H}_2\text{O}$ , oder, da Fluor doch wahrscheinlich als Vertreter von Hydroxyl anzusehen ist, besser, analog der von GROTH gegebenen Formel ausgedrückt, zu  $(\text{PO}_4)_2(\text{AlOH}, \text{F})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . In 2 orientalischen Türkisen wurde kein Fluor gefunden; in türkisähnlich aussehenden Substanzen, welche als Umwandlungsprodukte fossiler Zähne auftreten und wechselnde Zusammensetzung besitzen, wurden 3–3,5% F nachgewiesen.

Weinschenk.

**Notiz über das Vorkommen eines neuen Minerals zu Broken Hill**, von EDW. F. PITTMAN. (*Jour. and Proc. Roy. soc. New South Wales* [1893], 27, 366–375.)

In der Broken Hill Consols Mine, Australien, wurde ein neues Mineral der Zusammensetzung  $(\text{NiCo})\text{SbS} - (\text{Ni} = \text{Co}) -$  aufgefunden und mit dem Namen Willyámit belegt, nach dem Stadtgebiet Willyama, in welchem die Gruben liegen. Dasselbe ist dem Ullmannit,  $\text{NiSbS}$ , sehr ähnlich, regulär mit hexädrischer Spaltbarkeit, Härte 5,5, spez. Gew. 6,87, Farbe zwischen zinnweiß und stahlgrau. Zusammen mit demselben fanden sich eine große Anzahl Antimonide und Sulfoantimonide von Silber.

Weinschenk.

**Über das Auftreten von Gismondin in den Hohlräumen des Basalts von Chabane bei Saint-Agrève (Ardèche)**, von F. GONNARD. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 28–33.)

**Phenakit von Saint-Christophe-en-Oisans**, von A. DES CLOIZEAUX und A. LACROIX. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 33–36.)

**Materialien zur Mineralogie Frankreichs**, von A. LACROIX. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 36–48.)

**Vorläufige Mitteilung über die Mineralien der Bergwerke im Thal des Diahot (Neukaledonien)**, von A. LACROIX. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1894] 17, 49–57.)

Die Kupferlagerstätten im Thal des Diahot treten teils als Einlagerungen im Glimmerschiefer, teils als Gänge in den überlagernden Phylliten und Schiefern auf und scheinen im Zusammenhang mit Diabasinjektionen zu stehen. Sie führen in der Hauptsache Kupferkies mit Buntkupfer, Kupferglanz, Covellin, sowie Pyrit und sind oft durchsetzt von Bleiglanz und Blendeader. Daneben finden sich auch Lagerstätten von silberhaltigem Bleiglanz, in welchen Bleiglanz, Blende und Pyrit die Hauptmineralien bilden. Stets sind die Lagerstätten bis in ziemliche Tiefe zersetzt und dann reich an Oxyden etc. In den Bleiglanzlagerstätten fanden sich in den oberen Partien Anglesit, Cerussit, Pyromorphit und gediegen Silber. Dagegen kommen in den ockerig zersetzten Teilen der Kupfererzlagerstätten vor: Kupferlasur, Malachit, Linarit, Anglesit, Cerussit, Buratit, Atakamit, gediegen Kupfer und Cuprit, welche zum Teil sehr schön krystallisiert sind.

Weinschenk.

**Mineralogisches**, von A. FRENZEL. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 121–130.)

Serpierit in Krusten von himmelblauer Farbe aus dem Lauriongebirge, Griechenland, ergab die Formel  $3(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{CaO})\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Von Lautit



wurden in neuen Anbrüchen des Rudolfschachtes zu Lauta bei Marienberg in Sachsen reine, strahlige Partien gefunden, welche gleichfalls, wie frühere, weniger gut ausgebildete Vorkommnisse, zu der Formel  $\text{CuAsS}$  führten. — Erneute chemische Untersuchungen des Pseudobrookits vom Aranyer Berg, Ungarn, führen zu der Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ . Weinschenk.

**Mineralogisches aus dem nördlichen Ural**, von E. V. FEDOROW. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 143—155.)

**Die Mineralfundstätten von Zöbtau und Umgebung**, von FRANZ KRETSCHMER. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 156—187.)

**Zinkhaltiger Eisenvitriol von Laurium, Griechenland**, von LEOP. MICHEL. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 204—205.)

Das Mineral bildet lichtgrüne zusammengehäufte Massen, welche sich beim Liegen an der Luft mit weißen Ausblühungen bedecken; es hat bei  $17^\circ$  das spez. Gew. = 1.95 und ist ein 8.92%  $\text{ZnO}$  enthaltender Eisenvitriol.

Weinschenk.

**Über ein Vorkommen von Strahlstein in der Umgebung von Ouro Preto, Prov. Minas Geraës, Brasilien**, von J. A. DA COSTA-SENA. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 206—208.)

**Zur Mineralogie des Plateau Central**, von F. GONNARD. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893], 16, 208—210.)

**Über den Serpentin des Binnenthals, Wallis**, von L. DUPARC und L. MRAZEK. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 210—217.)

Eine Anzahl Analysen von Serpentin aus dem Binnenthal geben einen konstanten Thonerdegehalt von 2.87 bis 4.31%, ebenso ist der Gehalt an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bis 2.30% verhältnismäßig hoch.

Weinschenk.

**Neue Untersuchungen über die krystallographischen und optischen Eigenschaften des Perowskits**, von A. DES CLOIZEAUX. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 218—226.)

**Zwei neue Vorkommnisse von Perowskit**, von A. LACROIX. (*Bull. Soc. franç. minéral.* [1893] 16, 227—228.)

**Vorkommen von Evansit in Tasmanien**, von HENRY G. SMITH. (*Journ. and Proc. Roy. soc. New South Wales* [1893] 27, 382—383.)

In der Mount Zechan Compagnys Mine findet sich ein farbloses, dichtes, glasglänzendes Mineral in nierenförmigen Aggregaten, dessen Analyse vollständig mit Evansit übereinstimmt.

Weinschenk.

**Kamarezit, ein neues Mineral**, von K. BUSZ. (*Sitzungsber. niederrh. nat.-hist. Vereins* [1893] 50, 83—84.)

Ein grünes, krystallinisches Mineral von Kamareza in Attika hat die Zusammensetzung  $\text{SO}_4(\text{CuOH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe krystallisiert rhombisch und erhält den Namen Kamarezit.

Weinschenk.

**Das Vorkommen und die Verbreitung des Nickels im rheinischen Schiefergebirge**, von H. LASPEYRES. (*Verh. niederrh. nat.-hist. Vereins* [1893] 50, 142—272 und 375—518.)

**Über einen Graphitschiefer von Co. Donegal**, von RICH. J. MOSS. (*Scientif. proc. Roy. Dublin soc.* [1893] 8, 206—207.)

Ein glänzender, schwarzer, abfärbender Schiefer, welcher bei Glendown, Gemeinde Gartan, Letterkenney, Co. Donegal in Irland durch einen Schacht erschlossen wurde, enthält nur 3.15 C. Weinschenk.

**Über die Entstehung von Gold in moosähnlichen Formen**, von A. LIVERSIDGE. (*Journ. and Proc. Roy. soc. New South Wales* [1893] 27, 287 bis 298.)

**Über das Auftreten von Gold in Quarz und Kalkspatadern**, von demselben. (*Ebenda* 299—303.)

**Über die Entstehung der Goldkörner und Goldklumpen**, von demselben. (*Ebenda* 303—343.)

**Über die Krystallisation des Goldes in hexagonalen Formen**, von demselben. (*Ebenda* 343—346.)

**Gold mit metallischem Moirée**, von demselben. (*Ebenda* 346—347.)

Beim Rösten von goldhaltigem Mispickel entsteht häufig eine Ausblühung von Gold auf dem Röstprodukt. Diese Erscheinung ist nach den Experimenten des Verfassers auf die vorübergehende Bildung eines leicht schmelzbaren Goldarsenids zurückzuführen, welches bei der Röstung sein Arsen verliert und das Gold in moosähnlichen Formen zurückläßt. Was die natürlichen Vorkommnisse von Gold anlangt, so findet sich dieses Metall in Serpentin und Kalkspat in mehr oder weniger deutlichen Krystallen, im goldführenden Quarz dagegen zeigt es meist keine Krystallform und imprägniert oft das ganze Gestein in Form eines schwammartigen Netzes, welches beim Behandeln mit HF in seiner ursprünglichen Form zurückbleibt. Über das Auftreten von Gold in Körnern und Klumpen in den Goldsandten ist Verfasser der Ansicht, daß diese nicht etwa irgend einem chemischen Prozeß ihre Form und oft so hervorragende Größe verdanken, sondern daß es ganz normale, abgerollte Bruchstücke sind, welche seit der Entfernung vom Ort ihrer Bildung durch Zertrümmerung der Gesteine keine andere Veränderung erlitten. — Im Verlauf der verschiedenen Experimente, welche zur Erklärung dieser Goldvorkommnisse angestellt wurden, machte Verfasser die Beobachtung, daß gewisse natürliche Goldbleche einen moiréeartigen Schiller besitzen, was man künstlich durch Kochen von Goldblech mit Salzsäure nachahmen kann. — Sodann wurden durch Eintauchen von Kupferkies und anderen Sulfiden in Natriumgoldchloridlösung glänzende Kryställchen erhalten, welche hexagonale Prismen, Tafeln und schneekrystallähnliche Wachstumsformen erkennen ließen. Weinschenk.

**Die Goldvorkommnisse von Colorado**, von H. W. TURNER. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] [3], 47, 467—473.)

**Über den Eisenglanz von Viel-Salm**, von AUG. COLLON. (*Ann. soc. geolog. Belg.* [1894] 31, 151—166.)

**Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden**, von E. PRINVOZNIK. (*Monograph. des Museums f. Gesch. d. österr. Arbeit* [1893], II. Heft, 32 S.)

**Über krystallisierte Hüttenprodukte**, von F. V. SANDBERGER. (*Sitzungsber. Phys.-med. Gesellsch. Würzburg* [1894], 1—3.)



**Chemische Analyse des Meteoriten von Zabrodje**, von P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1894], 1235—1238.)

Die Analyse des Meteorsteins, welcher zu Zabrodje, Gouvernement Wilna, am 10./22. Sept. 1893 fiel, ergab, daß in demselben 9.31% einer Nickeleisenlegierung von der Zusammensetzung  $\text{NiFe}_8$  enthalten sind, welche die Verfasser als Taenit bezeichnen. (Normaler Taenit ist etwa  $\text{NiFe}_2$ , nach den Untersuchungen von COHN und dem Ref. an sorgfältigst isoliertem Material.) Außerdem erscheint die Behauptung, daß der ganze Phosphorgehalt hier entgegen allen sonstigen Beobachtungen als  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten ist, nicht genügend durch analytische Belege gestützt. Der Meteorstein besteht im übrigen aus 6.6% FeS, 42.77% Olivin, 40% unlösliche Silikate und 0.7% Chromit.

Weinschenk.

**Der Meteorstein von Beaver Creek**, von E. E. HOWELL, mit Analysen von W. F. HILLEBRAND. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] [3], 47, 430—435.)

Der Meteorstein von Beaver Creek, Britisch Columbia, enthält etwa 17% einer Nickeleisenlegierung von der Zusammensetzung  $\text{NiFe}_8$ , 6.08% FeS, 0.75% Chromit. Unter den Bestandteilen der Silikate scheint Titansäure besonders erwähnenswert.

Weinschenk.

**Chemische Analyse eines Meteoreisens von Moonbi bei Tamworth, New South Wales**, von JOHN C. H. MINGAYE. (*Journ. and Proc. Roy. soc. New South Wales* [1893], 27, 82—83.)

In dem Meteoreisen, welches im übrigen die normale Zusammensetzung eines „oktaëdrischen“ Eisens zeigt, wurde der Gehalt an Gasen bestimmt. In 100 g fanden sich 31.42 ccm H und 23.95 ccm N. Da das Eisen schon im Schmiedefeuer erhitzt war, dürfte der ursprüngliche Gehalt noch höher gewesen sein.

Weinschenk.

**Beiträge zur Gesteinsanalyse**, von M. DITTRICH. (*Mitt. großherzogl. bad. geol. Landesanst.* [1894] 3, 77—105.)

Es wird eine Zusammenstellung der am besten erprobten Methoden zur Bestimmung der in Silikatgesteinen enthaltenen Elemente gegeben. Aufser auf die gewöhnlich in größeren Mengen in solchen Gesteinen enthaltenen Verbindungen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, CaO, MnO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ist dabei auch auf die Bestimmung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , sowie von  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cl, S und  $\text{H}_2\text{O}$  Rücksicht genommen.

Weinschenk.

**Eine neue Analyse von Peles Haar und von einem Stalagmiten aus einem Lavakessel des Kilauea**, von A. H. PHILLIPS. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] [3], 47, 473—474.)

**Beiträge zur Geologie des böhmischen Mittelgebirges I**, von J. E. HIBSCH. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 95—113.)

Die Arbeit enthält eine Reihe von chemischen Analysen böhmischer Gesteine.

Weinschenk.

**Akanthit von Colorado**, von ALB. H. CHESTER. (*School of Mines Quat.* [1894] 15, Nr. 2.)

**Caswellit, ein veränderter Biotit von FRANKLIN FURNACE, N. J.**, von ALB. H. CHESTER. (*Trans. N. Y. Acad. sci.* [1894] 13, 181—183.)

**Beiträge zur Mineralogie Schlesiens**, von HERM. TRAUBE. (*Zeitschr. deutsch. geol. Ges.* [1894] 46, 50—67.)

Der Chromit, welcher bei Tampadel im Zobtengebirge, Niederschlesien, bergmännisch ausgebeutet wurde, besteht nach einer an gereinigtem Material vorgenommenen Analyse aus 41.23  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 24.58  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.28  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 16.99  $\text{FeO}$ , 0.58  $\text{MnO}$ , 14.77  $\text{MgO}$ ; derselbe wird deshalb als Magnochromit bezeichnet. Auf den Klüften des Chromits findet sich Kämmererit in grünlichen bis violetten Täfelchen und Pyramiden, dessen Analyse einen Gehalt von 6.66  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ergab; im übrigen gehört er zu den Orthochloriten TSCHERMAKS und entspricht der Mischung 5 Serpentin + 4 Amesit. Außerdem kommen vor: Rutil in dünnen, rot durchscheinenden Krystallen vor, sowie Einschlüsse von körnigen Aggregaten, welche aus Verwachsungen von Dolomit und Kalkspat bestehen, und endlich grobkristallinische Aggregate von Kalkspat. — Aus dem oberschlesischen Erzrevier werden folgende Mineralien beschrieben: Wohlausgebildete Krystalle von farblosem Cerussit von der Friedrichsgrube bei Tarnowitz; sie ergaben chemisch reines Bleikarbonat. — Iglesiasit (mit 5.47%  $\text{ZnCO}_3$ ), gleichfalls in guten, flächenreichen Krystallen auf weißem Galmei von dem Friedrichsschacht der Redlichkeitsgrube bei Radzionkau zusammen mit Zinkspat; die kristallographische Untersuchung ergab ein dem Cerussit nahestehendes Axenverhältnis. — Tarnowitzit aus der Friedrichsgrube bei Tarnowitz in stengeligen Aggregaten von verschiedener Farbe, sowie in gelblichweißen, aragonitähnlichen Krystallen. Die Analysen ergaben einen wechselnden Gehalt an  $\text{PbCO}_3$ , sowie einen stets sehr geringen an  $\text{SrCO}_3$ . — Hemimorphit in großen Krystallen von der Redlichkeitsgrube bei Radzionkau, sowie in braunen Krusten von der Neuen Helene-grube bei Scharley, letztere mit einem Gehalt von 2.17  $\text{PbO}$ . Außerdem fand sich Göthit in glänzenden Krystallen im Jasiowa-Schacht bei Georgenberg, sowie Schwefel im Inneren eines Limonitknollens aus der Umgegend von Tarnowitz.

Weinschenk.

**Die Zeolithe im Syenitgebiete des Plauenschen Grundes bei Dresden**, von E. ZSCHAU. (*Isis* [1893], 90—105.)

**Mineralogische Studien**, von AXEL HAMBERG. (*Geol. Fören. i Stockholm Förh.* [1894] 16, 307—330.)

1. Über die Quarzgänge Jämtlands und ihre Minerale. Die Paragenesis und die Ausbildung dieser Quarzgänge, welche zum Teil in einem glänzenden, versteinungsleeren Thonschiefer, zum Teil in einem quarzitischem Gneis aufsetzen, ist mit derjenigen der alpinen Vorkommnisse vollständig analog; die beobachteten Mineralien sind Quarz, Kalkspat, Adular, Albit, Anatas und Schwefelkies.

2. Über den Inesit von Jakobsberg bei Nordmarken in Vermland. In grobkörnigem Kalkspat eingeschlossene Krystalle von Inesit wurden kristallographisch und chemisch identifiziert. Was die chemische Formel des Minerals anbetrifft, so wurde konstatiert, daß eine sichere Bestimmung des Wassergehaltes und der Art, wie dasselbe gebunden ist, wegen der Schwierigkeit der Trennung des hygroskopischen Wassers vom Krystallwasser und des letzteren vom Konstitutionswasser nicht durchführbar erscheint.

Weinschenk.



**Meteoreisenstudien III**, von E. COHEN. (*Ann. k. k. nat.-hist. Hofmus. Wien* [1894] 9, 97—118.)

Die feinen, zinnweißen, metallglänzenden Nadeln, welche als Rückstand beim Auflösen von meteorischen Eisen in verdünnter HCl zurückbleiben und als Rhabdit bezeichnet wurden, ließen sich aus einer Anzahl von solchen Eisen in größerer Menge rein darstellen und wurden der Analyse unterworfen. Diese Nadeln waren nach den Resultaten der Formel  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{P}$  entsprechend zusammengesetzt, wobei das Verhältnis von Fe:Ni+Co beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Hieraus folgt, daß dieselben mit dem schon früher genauer untersuchten Schreibersit identisch sind, und dasselbe gilt für kleine Täfelchen, welche den Rhabdit hin und wieder begleiten. — Der Gehalt an ungebundenem Kohlenstoff wurde in einigen Meteoreisen genauer bestimmt, ist aber stets sehr gering, meist nur einige hundertstel Prozent oder noch weniger. — Die Angreifbarkeit der Meteoreisen kann ohne erhebliche Unterschiede im Verhältnis von Fe:Ni+Co sehr verschieden sein. — Was die Zusammensetzung der als Kamazit bezeichneten Nickeleisenlegierung betrifft, so scheint diese nicht in allen Fällen vollständig konstant zu sein, sie weicht nach neueren Untersuchungen allerdings innerhalb enger Grenzen von der früher aufgestellten Formel  $\text{Fe}_{14}\text{Ni}(\text{Co})$  ab.

Weinschenk.

**Nephelin, Sodalith und Orthoklas aus dem Nephelinsyenit von Duggan, Hastings Cy, Ontario**, von B. J. HARRINGTON. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] 3, 48, 16—18.)

**Über die Zusammensetzung des Olivins von der Insel Juan Fernandez**, von FR. SERVAT. (*Proc. verb. soc. scient. Chili* [1894] 4, 49.)

**Über Milosin, Alexandrolit und Avalit**, von S. M. LOSANITSCH. (*Chem. News* [1894] 69, 243—245.)

Als Milosin bezeichnete Stücke aus Serbien enthalten neben Quarz zwei verschieden — blau, resp. grün — gefärbte Substanzen, welche isoliert wurden. Beide sind in Säuren, außer in Flußsäure, unlöslich und geben beim Glühen Wasser ab. Der blaue Bestandteil wird Milosin, der grüne Alexandrolit genannt, doch sind dieselben als selbständige Mineralspezies wohl kaum genügend festgestellt. Die chemische Analyse ergibt, daß beide wasserhaltige Thonerdechromoxydsilikate sind. Etwas besser charakterisiert ist der Avalit aus den Quecksilbergruben von Avala, aus dessen Analyse folgt, daß der Avalit seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Biotit nahesteht, nur daß das Eisen des Biotit durch Chrom ersetzt ist.

Weinschenk.

**Über Kentrolit und Melanotekit**, von G. NORDENSKIÖLD. (*Geol. Föreh. Förhandl.* [1894] 16, 151—160.)

Kleine, schwarze Krystalle, welche durch Auslösen des Kalkes mit Säuren aus Inesitstufen von Jakobsberg erhalten wurden, erwiesen sich, wie eine chemische Untersuchung ergab, als Kentrolit mit etwa 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die Messung der rhombischen Krystalle ergab das Axenverhältnis  $a:b:c = 0.63144:1:0.87929$ , welches mit demjenigen früherer Bestimmungen übereinstimmt. Ferner konnten Krystalle von Melanotekit gemessen werden, welche ergaben, daß letzteres Mineral mit Kentrolit isomorph ist, wie schon GROTH (*Tabellar. Übersicht der Mineral.* [1889], 108) vermutete, und das Axenverhältnis  $a:b:c = 0.6216:1:0.9041$  besitzt.

Weinschenk.

**Über Allanit und Turmalin von New-Jersey**, von ARTHUR S. EAKLE. (*Zeitschrift Krystallogr.* [1894] **23**, 209—214 und *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] [3], **47**, 436—439.)

**Magnetostibian, ein neues Antimonmineral von der Sjögrube**, von L. J. IGELSTRÖM. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 212—214.)

Im körnigen, basilitführenden Kalk von der Sjögrube fanden sich Körner eines schwarzen, magnetitähnlichen Minerals, welches auch schwach magnetisch ist. Dasselbe erscheint im Dünnschliff blutrot durchsichtig und entspricht nach einer allerdings mit sehr unreinem Material ausgeführten Analyse etwa der Formel  $(\text{MnO} \cdot \text{FeO})_{35} \text{Sb}_2 \text{O}_5$ .  
Weinschenk.

**Über Chalcosin von Montecatini**, von G. BOERIS. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 235—239.)

**Über den Argyrodit**, von A. WEISBACH. (*Jahrb. Mineral.* [1894], **1**, 98)  
und

**Über Argyrodit und ein neues Sulfostannat des Silbers aus Bolivia**, von S. L. PENFIELD. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 240—248; sowie *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [1894] **47**, 451—454.)

Der Argyrodit von Freiberg, dessen Krystallsystem an schlecht ausgebildeten Krystallen als monoklin bestimmt wurde, dürfte dem regulären System angehören und identisch sein mit Krystallen derselben Zusammensetzung aus Bolivia, welche in Oktaëdern auftreten und von PENFIELD zuerst als Canfieldit beschrieben wurden; letztere sind also gleichfalls als Argyrodit zu bezeichnen. Analysen mit reinem Mineral von Bolivia, ebenso wie erneute von Freiburger Argyrodit führen zu der Formel  $\text{Ag}_8 \text{GeS}_8$ , mit welcher auch die Analyse von WINKLER besser stimmt als mit der von letzterem angenommenen Formel  $\text{Ag}_8 \text{GeS}_8$ . Ein ähnliches Mineral von La Paz in Bolivia, gleichfalls in Oktaëdern mit Dodekaëdern krystallisierend, führte zu der Formel  $\text{Ag}_8 (\text{Ge}, \text{Sn}) \text{S}_8$  (S 16.22%; Sn 6.94%; Ge 1.82%; Ag 74.10%; Fe + Zn 0.21%) und ist also als isomorph mit dem Argyrodit anzusehen, wobei Sn das Ge zum Teil ersetzt; das neue Mineral erhält jetzt den Namen Canfieldit.  
Weinschenk.

**Anatas von Magnet Cove, Ark.**, von S. L. PENFIELD. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 261.)

**Über die Krystallform des Penfieldit**, von S. L. PENFIELD. (*Zeitschr. Krystallogr.* [1894] **23**, 261—262.)

Die Krystallform des von GENTH als Penfieldit bezeichneten  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  von Laurium in Griechenland wurde am Originalmaterial ermittelt. Das Mineral krystallisiert hexagonal, anscheinend haloëdrisch.  $a:c=1:0.8967$ . Spaltbarkeit vollkommen nach OP.  
Weinschenk.

**Vergleichende Studien über das chemische Verhalten von Pyrit und Markasit**, von AMOS PEASLEE BROWN. (*Proc. Amer. Phil. soc.* [1894] **33**, 19 pp.)

Versuche, welche bezweckten, den Grund der sehr verschiedenen Angreifbarkeit der beiden Mineralien durch die Atmosphärien zu erkennen, wurden



zunächst in der Weise angestellt, daß  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen 1—5 Stunden lang mit reinstem Pulver von Pyrit von Elba, resp. Markasit von Joplin, Jasper Cy, Mo., digeriert und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure bestimmt wurde. Es stellte sich heraus, daß zwar Markasit etwas leichter angegriffen wurde, sonstige Gesetzmäßigkeit aber konnte nicht erkannt werden. Ebenso wenig wurden gute Resultate durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in wässriger Lösung und in Gasform erzielt. Durch Behandeln mit Chlorammoniumdämpfen im Stickstoffstrom wurde erkannt, daß im Pyrit neben zweiwertigem auch dreiwertiges Eisen vorhanden ist. Das Verhältnis zwischen den beiden Oxydationsstufen des Eisens wurde quantitativ bestimmt durch Behandeln der beiden Mineralien mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung im zugeschmolzenen Rohr bei  $200^\circ$ . Beide wurden vollständig zersetzt, und durch Titrierung konnte nachgewiesen werden, daß in der Markasitlösung alles Eisen, in derjenigen des Pyrit dagegen nur  $\frac{1}{5}$  als Oxydul vorhanden war. Der Verfasser leitet deshalb für Pyrit die Formel  $\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_1^{\text{II}}\text{S}_{10}$  ab, während dem Markasit  $\text{FeS}_2$  entsprechen würde. *Weinschenk.*

**Die Kupferlagerstätten der Serpentinegesteine Toscanas und deren Bildung durch Differentiationsprozesse in basischen Eruptivmagmen,**  
von B. LOTTI. (*Zeitschr. prakt. Geol.* [1894], 18—19.)

Die Art des Auftretens der Kupfererze in Verbindung mit basischen Eruptivgesteinen, vor allem Gabbro, an welche sie nahezu ausschließlich gebunden sind, läßt darauf schließen, daß diese Erze ähnlicher Entstehung sind, wie dies von Voet für die mit basischen Eruptivgesteinen zusammen auftretenden sulfidischen Erze angenommen wird. Die Erze, welche teils in feiner Verteilung die Gesteine imprägnieren, teils in kugeligen Massen im Gestein auftreten, werden daher als durch einen Spaltungsprozesses im ursprünglichen eruptiven Magma entstanden gedacht. *Weinschenk.*

**Aphorismen über Zinnober,** von A. SCHRAUF. (*Zeitschr. prakt. Geol.* [1894], 10—18.)

**Über die Kieslagerstätten vom Typus Röros, Vigsnäs, Sulitelma in Norwegen und Rammelsberg in Deutschland,** von J. H. L. VOET.  
(*Zeitschr. prakt. Geol.* [1894], 41—50; 117—134; 173—181.)

Eine Übersicht über die Art des Auftretens und die Mineralparagenesis dieser vorwiegend Kupferkies und Schwefelkies führenden Erzlager, welche als konkordante Einlagerungen in silurischen und devonischen Schichten auftreten, sowie ihre zumeist sehr innige Verbindung mit basischen Eruptivgesteinen (Gabbro) führen den Verfasser zu der Ansicht, daß die Entstehung derselben mit derjenigen der Eruptivgesteine in Zusammenhang zu bringen ist und die Bildungen auf pneumatolytische, resp. pneumatohydrothermale Prozesse zurückzuführen sind. Als besonders beweisend für eine derartige Entstehungsweise werden die in ähnlichen Verhältnissen auftretenden Kieslager des Kristianiagebiets angeführt, wo innerhalb des Kontakthofes der Granite in den verschiedensten Niveaus des Silur Kieslager auftreten, welche nur als genetisch mit dem Granit verbunden erklärt werden können. Man müßte also annehmen, daß diese hier in betracht kommenden Lagerstätten, welche nur in stark dislozierten Gebieten vorkommen,

dadurch entstehen, daß bei den großen Faltungsprozessen sich auf den Schichtfugen Hohlräume bildeten, in welchen die mit der Intrusion des Massengesteins auftretenden Gase, Dämpfe und Lösungen ihren Weg gefunden und zur Ablagerung der Kiese geführt haben. Damit steht sowohl die diese Kiesmassen begleitende Mineralparagenese, ihr Auftreten in verschiedenen Horizonten, welche eine mit der Bildung der übrigen Schichten gleichzeitige „Strandbildung“ nicht wahrscheinlich machen, sowie die Form der Lagerstätten in bestem Einklang.

Weinschenk.

## Bücherschau.

**Repetitorium der Chemie.** Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das deutsche Reich und anderer Pharmakopöen, bearbeitet von Prof. Dr. CARL ARNOLD. Sechste verbesserte und ergänzte Auflage. Verlag von LEOPOLD VOSS, Hamburg-Leipzig. 1894.

Auf die vorzüglichen Eigenschaften dieses Repetitoriums der Chemie wurde schon in *Dieser Zeitschr.* 3, 481 hingewiesen. Auch die jetzt vorliegende neue Auflage ist sehr sorgfältig bearbeitet, so daß dieses Werk auch fernerhin als Leitfaden neben dem Kolleg über Experimentalchemie im besonderen von Mediziniern und Pharmazeuten häufig wird gebraucht werden. Die weit verbreitete Benutzung dieses Werkes geht daraus hervor, daß alljährlich neue Auflagen desselben erscheinen, was zugleich der beste Beweis für die Vorzüglichkeit dieses Leitfadens ist.

Krüss.

**Chemie.** Anorganischer Theil von Dr. Jos. KLEIN. Sammlung GÖSCHEN. Stuttgart. G. J. GÖSCHENSche Verlagsbuchhandlung. 1894. Preis 80 Pf.

Bekanntlich giebt die GÖSCHENSche Verlagsbuchhandlung eine Sammlung von Schulausgaben aus sämtlichen Fächern heraus, von der jeder Band 80 Pf. kostet; der vorliegende chemische Band reiht sich einigen anderen naturwissenschaftlichen Werken zu einer kleinen naturwissenschaftlichen Bibliothek an. Der außerordentlich geringe Preis für ein recht hübsch ausgestattetes kleines Büchlein wird ohne weiteres einer größeren Verbreitung desselben förderlich sein. Dem wird bei dem vorliegenden Bande jedoch die eigenartige Anordnung des Stoffes entgegenwirken, indem auf den ersten 44 Seiten die theoretischen Grundlagen der Chemie — Atomtheorie, Methoden zur Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte, Periodisches System, Atomverkettung etc. — abgehandelt sind und der Leser erst dann mit den Eigenschaften der Grundstoffe vertraut gemacht wird. Ohne daß man auch nur einige Körper näher kennt und ihr Verhalten, z. B. die Vereinigung einiger Gase, dem Gewichte und dem Volumen nach, hat studieren können, soll man sich direkt in die theoretischen Vorstellungen hineinfinden, die der Studierende der Hochschule an der Hand des Experimentes erst im Laufe einiger Semester in sich voll aufnimmt.



Als Leitfaden für Mittelschulen scheint diese anorganische Chemie dem Referenten also durchaus nicht geeignet zu sein; trotzdem ist dieses Buch seinem Umfang nach wohl zum Gebrauch an Mittelschulen berechnet, auf welche Verwendung der GÖSCHENSCHEN Sammlung auch eine Beilage, die mit diesem Buche versandt wurde und die mit einem Erlass der k. Kultusministerialabteilung für Gelehrten- und Realschulen zu Stuttgart aus dem Jahre 1890 beginnt, hinweist.

An den Mittelschulen darf man nicht mit der theoretischen Chemie beginnen, sondern soll mit der Anschauung der Eigenschaften des Stoffes anfangen. Es ist wohl viel zu weitgehend, wenn man in dem Bestreben, den naturwissenschaftlichen Unterricht an Mittelschulen zu fördern, dort schon die Methoden der Atomgewichtsbestimmung, das periodische System, Atomverkettung etc. erörtert, Dinge, die dort sicherlich nicht verstanden werden. Indem also die vorliegende kurz gefasste anorganische Chemie nicht in der Form eines in die Chemie einführenden Leitfadens, sondern wie eine Inhaltszusammenfassung eines größeren Handbuches abgefaßt ist, scheint dieselbe dem Referent eventuell nur als Unterstützungsmittel zu Repetitionszwecken für Studierende, welche die Chemie als Hilfswissenschaft brauchen, jedoch nicht als eigentlicher Leitfaden geeignet zu sein.

Was den Gedankengang innerhalb des theoretischen Teiles selbst anbetrifft, so hält Referent denselben in vielen Dingen auch nicht für praktisch. Auf Seite 19 wird mit chemischen Zeichen operiert und erst zwei Seiten später auf die Schreibweise der Chemie hingewiesen. Auf Seite 20 sind die Theorien von Molekül und Atom bis zur Definition von Atomgewicht entwickelt, auf Seite 23 kommt dann erst das Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen, welches hier als DALTONSches Gesetz aufgefaßt wird; nach Zwischenschiebung einer Reihe anderer theoretischer Teile, inkl. periodischem System, kommt dann erst auf Seite 40 die Definition vom Verbindungs- und Äquivalentgewicht. — Letztere schließt sich viel ungezwungener und historisch richtiger an die Beobachtungen, daß sich die Grundstoffe in einfachen und multiplen Gewichtsverhältnissen verbinden, an und bildet dann zugleich den Übergang zur chemischen Atomtheorie, zur Definition von Atomgewicht und den Mitteln, dasselbe zu bestimmen. Der Referent ist also aus einer Reihe von Gründen zu seinem lebhaften Bedauern nicht in der Lage, die Anordnung des Stoffes in dem vorliegenden Buche für zweckentsprechend zu finden.

Krüß.

**Handbuch der anorganischen Chemie**, unter Mitwirkung von Dr. BENEDICT, Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER, Dr. LORENZ, Prof. Dr. NERNST, Dr. PHILIPP, Prof. Dr. SCHELLBACH, Prof. Dr. v. SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGEN, Prof. Dr. ZEISEL, herausgegeben von Dr. O. DAMMER. II. Band. 1. Teil. Stuttgart. Verlag von FERDINAND ENKE. 1894.

Über das Erscheinen des ersten und dritten Bandes dieses großen Handbuches der anorganischen Chemie wurde in *Dieser Zeitschr.* 1, 480 und 5, 104 eingehend Bericht erstattet. Der jetzt vorliegende erste Teil des zweiten Bandes ist in der That ebenso wie die bisher erschienenen Bände ein vorzügliches Handbuch und ein wertvolles Hilfsmittel für denjenigen, der auf anorganisch-chemischem Gebiete wissenschaftlich arbeitet. Nachdem seit Beginn der Herausgabe dieses Werkes schon zwei Jahre verflossen sind, ist zu hoffen, daß der Schluß dieses Handbuches möglichst bald erscheint.

Krüß.

**Katechismus der Chemie** von Dr. HEINRICH HIRZEL, Professor an der Universität Leipzig. Siebente, vermehrte Auflage. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. Im Original-Einband 4 Mark. Verlag von J. J. WEBER in Leipzig.

Hiermit liegt schon die siebente Auflage dieses chemischen Katechismus vor, was ohne Zweifel für die Güte dieses Werkes und für den Nutzen, welchen dasselbe vielen Studierenden der Naturwissenschaften und speziell der Chemie gebracht hat, zeugt. Auch diese Auflage ist sehr zuverlässig durchgearbeitet, nur ist es schade, daß bei Beschreibung der einzelnen Elemente der Stoff nicht etwas entsprechender der Klassifikation des periodischen Systems der Elemente angeordnet ist. In dem Katechismus wird z. B. das Bor in der Stickstoffgruppe abgehandelt, während es, außer einigen Eigenschaften, durch welche es in der dritten Gruppe festgehalten wird, sich in den mannigfaltigsten Beziehungen ganz eng an das Silicium anschließt. Am Bor und Silicium kommt ebenso wie beim Beryllium und Aluminium, sowie beim Lithium und Magnesium die Neigung der Elemente zur Geltung, sich in ihrem Verhalten an diejenigen Grundstoffe anzuschließen, welche auf der Karte des periodischen Systems im Nordwesten stehen. Eine analoge Verwandtschaftsrichtung im System nach Nordost, bezw. gegen Südwest, ist bei weitem nicht so hervorstechend. Will man also das Bor nicht vor dem Aluminium abhandeln, so scheint die Besprechung desselben vor dem Silicium am natürlichsten zu sein. Auch scheint sich an die Vanadin-Chromgruppe die Platin- und Silbergruppe gar nicht gut anzuschließen; es folgt nämlich im Katechismus auf Niob und Tantal das Platin, Iridium etc., welche letztere mit ersteren recht wenig gemein haben. Leichter würde auf die Stickstoffgruppe die Vanadin-, dann die Chromgruppe, Mangan etc. folgen.

*Krüss.*

**Handbuch der Photographie**, von Prof. Dr. H. W. VOGEL. II. Theil: Das Licht im Dienste der Photographie und die neuesten Fortschritte der photographischen Optik. Vierte, gänzlich umgearbeitete, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin. 1894. Verlag von ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT). 350 Seiten und viele Figuren. Preis Mk. 9.—, gebunden Mk. 10.50.

In dem vorliegenden zweiten Teile des photographischen Handbuches ist von H. W. VOGEL das Wesen des Lichtes, soweit es für die Photographie von Bedeutung ist, in klarer und übersichtlicher Weise erörtert. Nach einleitenden photometrischen Teilen ist die photographische Wirkung des Lichtes mit Einschluss der farbenempfindlichen Verfahren und der Photographie in Naturfarben besprochen und dem ganzen Werke eine gemeinverständliche Darstellung der Grundzüge der photographischen Optik beigelegt.

*Krüss.*



Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

# Handbuch der organischen Chemie.

Von

**Dr. F. Beilstein,**

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,  
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

**Dritte Auflage.**

Band I (Einleitung. — Die Fettreihe.) 1893. *M* 45.—, geb. *M* 49.—.

Erscheint in Lieferungen zum Preise von je *M* 1.80.

## Arbeitsmethoden

für

## organisch-chemische Laboratorien

Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten.

Von

**Dr. Lassar-Cohn,**

Privatdocent für Chemie an der Universität Königsberg.

**Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.** Mit 42 Figuren im Text.

1893. Preis *M* 7.50.

## Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen,  
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

namentlich zum Gebrauche

**für Mediziner und Pharmazeuten.**

Bearbeitet von

**Dr. Carl Arnold,**

Professor der Chemie an der Königlichen Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

**Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage.** 1894. Preis gebunden *M* 6.—.

## Die Praxis des Chemikers

bei Untersuchung von

Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, Handelsprodukten,  
Luft, Boden, Wasser,

bei bakteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen und Harn-Analyse.

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Apotheker und Gesundheitsbeamte

von

**Dr. Fritz Elsner.**

**Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage.**

Mit 148 Abbildungen im Text. 1893. Preis *M* 10.—, geb. *M* 12.—.

(Auch zu beziehen in 8 Lieferungen à *M* 1.25.)

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

---

## **Spezielle Methoden der Analyse.**

Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

**G. Krüss.**

Mit 35 Abbildungen im Text.

**Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.**

1893. Preis *M* 3.50.

---

## **Physikalisch-Chemische Methoden.**

Von

**Dr. J. Traube,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis *M* 5.—.

---

## **Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse**

in ihrer Anwendung in der Chemie.

Von

**Prof. Dr. G. Krüss** und **Dr. Hugo Krüss**

in München.

in Hamburg.

Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln.

1891. Preis *M* 8.—.

---

## **Die Pyridinbasen**

in der chemischen Litteratur.

Von

**Dr. Adolf Hesekei.**

1886. Preis *M* 4.—.

---

## **Moderne Chemie.**

Zwölf Vorträge, vor Ärzten gehalten.

Von **Dr. Lassar-Cohn,**

Privatdocent für Chemie an der Universität zu Königsberg.

1891. *M* 3.50.

---

## **Die Hauptthatsachen der Chemie.**

Für das Bedürfnis des Mediziners,  
sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt

von

**Erich Harnack,**

Professor der Medizin an der Universität Halle a. S.

1887. Gebunden *M* 2.—.



# **Zur Kenntnis des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrids).**

Von

G. LUNGE und G. PORSCHNEW.

Mit 11 Figuren im Text.

## **I. Vorbemerkung. Von G. LUNGE.**

Die unter No. II folgende Untersuchung von G. PORSCHNEW, welche er in meinem Laboratorium ausgeführt hat, wurde von mir aus folgenden Gründen veranlaßt.

Meine früheren Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffes aus den Jahren 1878 u. f. hatten mich zu dem Schlusse geführt, daß die damals noch so gut wie allgemeine Annahme richtig sei, wonach die roten „nitrosen“ Dämpfe, welche auf verschiedenen Wegen entstehen, neben Stickoxyd und Stickstoffperoxyd (sogenannter Untersalpetersäure) auch das Anhydrid der salpetrigen Säure, also die Verbindung  $N_2O_3$ , enthielten. Chemische Beweise für das Gegenteil waren überhaupt nie in irgend gültiger Weise gegeben worden, und die von PORSCHNEW weiter unten besprochene Beobachtung LUCKS, wonach das Spektrum des sogenannten Salpetrigsäureanhydrids dieselben Linien wie dasjenige des Stickstoffperoxyds zeigte, hat wohl kaum einen Chemiker zu dem Schlusse geführt, daß dies ein vollgültiger Beweis für die Nichtexistenz von  $N_2O_3$  im Dampfzustande sei. Ich selbst glaubte den Beweis des Gegenteils hauptsächlich durch Versuche erbracht zu haben, bei denen ich den aus möglichst reinem, flüssigem  $N_2O_3$  erhaltenen Dampf mit einem großen Luftüberschusse mischte, ohne daß es gelang, eine irgend vollständige Umwandlung in  $N_2O_4$  herbeizuführen, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn die Dämpfe ein rein mechanisches Gemenge von NO und  $N_2O_4$  (bezw.  $NO_2$ ) gewesen wären. Später (im Jahre 1885) glaubte ich an einem Versuche, den ich zur Widerlegung von RAMSAY und CUNDALLS erster (in wichtigen Punkten entschieden irriger) Arbeit angestellt hatte, ein weiteres Argument für die Annahme gewonnen zu haben, daß das  $N_2O_3$  bei der Verdampfung nur unvollständig dissoziiert werde, also  $N_2O_3$  auch in Dampfform existiere.

Auch die infolge meiner Bemängelungen ausgeführte zweite Arbeit der genannten englischen Forscher, welche viel weniger Ver-

anlassung zu Einwürlen bot, war keineswegs dazu angethan, die Frage nach der Existenz von  $N_2O_3$  im Dampfzustande endgültig im negativen Sinne zu entscheiden, mußte mich jedoch dahin führen, eine neue Untersuchung des Gegenstandes in Aussicht zu nehmen, die ich freilich nicht sofort vornehmen konnte.

Etwas später wurde ich durch eine höchst überraschende Behauptung RASCHIGS veranlaßt, die Versuche dieses Chemikers über Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf Stickoxyd zu wiederholen, und fand dabei,<sup>1</sup> daß seine ganz und gar unrichtigen Ergebnisse die Folge einer ungenügenden Mischung der verschiedenen Gase waren, welche auf einander wirken sollten. Auch hatte man im großen (z. B. LEYBOLD) gefunden, daß Gasschichten tagelang übereinander lagern können, ohne sich erheblich zu mischen. Ich kam dadurch auf den Gedanken, daß vielleicht bei meinen Versuchen vom Jahre 1878, trotz der von mir angewendeten und anderweitig niemals bemängelten Vorsichtsmafsregeln, ebenfalls keine genügende Mischung der Luft mit den nitrosen Dämpfen eingetreten war, und ein von mir bald angestellter Versuch deutete ebenfalls nach dieser Richtung. Ich hielt es nunmehr für meine wissenschaftliche Pflicht, im Licht dieser (wohl den meisten Fachgenossen ebenfalls neuen) Erfahrungen über die großen Schwierigkeiten, die es bietet, zwei Gasströme selbst beim Fortleiten in wenige Millimeter weiten Röhren zu völliger Durchdringung und Mischung zu bringen, meine frühere Arbeit nochmals aufzunehmen, diesmal selbstverständlich nicht nur mit allen erdenklichen Vorsichtsmafsregeln in der eben erwähnten Hinsicht, sondern auch mit Hineinziehung ganz anderer Untersuchungsmethoden. Die Gefahr, dabei gewisse meiner früheren Ansichten und Behauptungen als irrig zu finden, durfte mich von dieser Aufgabe nicht zurückschrecken. Zunächst gestatteten mir viele anderweitige Pflichten nicht, dieser Sache obzuliegen; auch finden sich nicht immer Schüler vor, die an solchen anorganischen Aufgaben das genügende Interesse nehmen, und sich nicht an deren gegenüber vielen organischen Arbeiten weit größeren Schwierigkeit stoßen, für die sie nicht durch eine schöne Liste von „neuen Körpern“ entschädigt werden. Es freute mich um so mehr, als ich im Jahre 1892 in Herrn GEORG PORSCHEW einen Mann fand, der die größte Bereitwilligkeit, sich dieser Aufgabe zu widmen, mit voller Kompetenz dazu vereinigte. Herr PORSCHEW, der natürlich nach dem

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1888), 3236.



von mir aufgestellten Programme und anfangs ganz unter meiner persönlichen Leitung arbeitete, hat dann seinerseits viel Eigenes in Bezug auf die Konstruktion passender Apparate, später auch in Bezug auf weiter hineinzuziehende Methoden hinzugethan, so daß ich es ihm überlassen darf und muß, im nachfolgenden über seine (von mir natürlich genau verfolgten) Versuche und Schlüsse selbständig unter seinem alleinigen Namen zu berichten. Ich muß jedoch erklären, daß ich seine Versuche für durchaus einwurfsfrei ansehe und mich den von ihm daraus gezogenen Schlüssen vollkommen anschliesse.

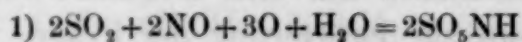
Durch die vorliegende Arbeit ist es nunmehr endgültig festgestellt, daß das Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid allerdings ein chemisches Individuum ist, welches aber nur unter  $-21^{\circ}$  beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur fängt es noch im flüssigen Zustande an sich zu dissoziieren, und bei dem Übergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand tritt diese Dissoziation (in NO und NO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) so gut wie vollständig ein. Ich sage: „so gut wie vollständig“, das heißt bis zu dem Grade, daß man die Existenz irgend welcher Moleküle von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im gasförmigen Zustande nicht mit Bestimmtheit erkennen kann, obwohl man ebenso wenig bestimmt behaupten kann, daß die Dissoziation eine augenblickliche sei, und daß überhaupt gar kein N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Dampf existiere. Die Unmöglichkeit dieser Existenz ist weder theoretisch vorauszusagen noch praktisch erwiesen, da auch die so subtilen Versuche PORSCHNEWS noch ganz gut mit der Annahme vereinbar sind, daß die Dissoziation nur eine beinahe vollständige sei.

Ich komme nun zur Erörterung der Frage, was für einen Einfluß die eben erwähnte Erkenntnis von der so gut wie vollständigen Dissoziation des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Verdampfung auf meine Theorie des Bleikammerprozesses hat,<sup>1</sup> eine Theorie, welche inzwischen auf verschiedenen Seiten eine ganze Anzahl von (teilweise vollkommen gelungenen) Vorschlägen zur Verringerung des Kammerraumes gezeitigt hat. Dieser Einfluß ist im ganzen ein sehr geringer und erstreckt sich nur auf Nebenpunkte. Eine durchaus sicher gestellte Tatsache kann von vornherein dadurch nicht abgeändert werden, nämlich der Umstand, daß das in den Kammern vorhandene Gemisch von Stickstoffoxyden bei normalem Betriebe an keiner Stelle des Systems mehr Sauerstoff enthält, als der empirischen Formel N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht; daß also, wie wir jetzt sagen müssen, nie mehr als

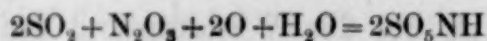
<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1888), 67.

1 Mol.  $\text{NO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{NO}$  vorhanden ist. Da nun, wie ich vielfach gezeigt habe, und wie es PORSCHNEW von neuem strikt nachgewiesen hat, das Gemenge von 1 Mol.  $\text{NO}_2$  mit 1 Mol.  $\text{NO}$  in chemischer Beziehung genau so wirkt wie die Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_3$  es thun müßte, so bleibt thatsächlich der schon im Jahre 1883 von NAEF und mir gemachte Schluss<sup>1</sup> bestehen, daß in einer normalen Kammer keine Untersalpetersäure vorkommt; wir werden dies allerdings jetzt genauer so hinstellen müssen, daß immer nur genug Stickstoffperoxyd vorhanden ist, um mit  $\text{NO}$  zusammen die Reaktionen der salpetrigen Säure auf Wasser, Schwefelsäure und schweflige Säure zu ergeben, und daß, da kein überschüssiges  $\text{NO}_2$  vorhanden ist, die Reaktionen dieses Körpers für sich nicht auftreten. Das kommt in der Praxis ganz auf dasselbe heraus, was ich früher darüber gesagt habe, und macht am wenigsten einen Unterschied in Beziehung auf die Analyse, die ja absolut nicht zwischen  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{NO} + \text{NO}_2$  unterscheiden kann. Übrigens war es ja auch durch meine Untersuchungen im Jahre 1878 schon bestimmt erwiesen worden, daß das Stickstofftrioxyd sich um so leichter dissoziiert, je mehr fremde Gase vorhanden sind; eine teilweise, ja sogar eine weitgehende Dissoziation des  $\text{N}_2\text{O}_3$  mußte also von vornherein für die Bleikammer angenommen werden, und ist es von da nur ein kleiner Schritt bis zu der, jetzt anzunehmenden, so gut wie vollständigen Dissoziation.

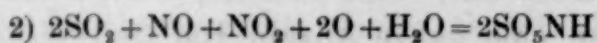
Wir werden uns nun die wirklichen Vorgänge in der Bleikammer so vorstellen müssen. Die von mir früher aufgestellte Gleichung



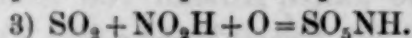
bleibt natürlich bestehen. An Stelle der Gleichung



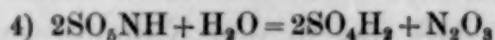
tritt nun entweder



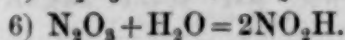
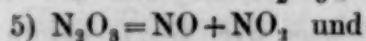
oder



Es ist sogar aller Grund vorhanden, anzunehmen, daß beide Gleichungen (2 und 3) neben einander verlaufen, denn wir werden die nächste Gleichung meiner Theorie:



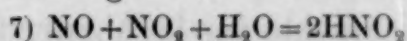
noch immer als durchaus richtig ansehen müssen, wenn wir nunmehr auch annehmen müssen, daß das  $\text{N}_2\text{O}_3$  sofort wie folgt reagiert:



<sup>1</sup> Chem. Ind. (1884), 9.



Insofern als sich die salpetrige Säure,  $\text{NHO}_2$ , nach 6) bildet und nach 3) reagiert, bedürfen wir gar keiner Änderung oder Erweiterung der bisherigen Anschauungen; da aber sicher auch nach 5) viel  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  entsteht, so müssen wir, nach dem Ergebnisse der vielen in den letzten zehn Jahren gemachten Analysen in Kammergasen, und gerade infolge meiner im Jahre 1885 angestellten, unbedingt sicheren Thatsachen entnommenen Folgerungen über das Nichtvorhandensein von „freier“ Untersalpetersäure (wie ich sie damals bezeichnete) in normal arbeitenden Kammern folgendes annehmen. Das nach 5) freigewordene Gemenge von 1 Mol.  $\text{NO}$  + 1 Mol.  $\text{NO}_2$  reagiert gemeinschaftlich nach der Gleichung 2) und nach der weiteren Gleichung



so schnell, daß keine Zeit zur Bethätigung der Reaktionen von  $\text{NO}_2$  für sich allein bleibt. Dies hat auch gar nichts Unwahrscheinliches, da die Moleküle  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  stets in innigster Juxtaposition frei werden und dabei augenblicklich einen Überschufs von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{O}$  vorfinden, so daß ihr sehr schnelles Verschwinden nach 2) und 7) sehr erklärlich ist.

Die roten Dämpfe, die wir in den Kammern sehen, bestehen also nicht etwa aus einer und derselben Untersalpetersäure, welche von einem Ende des Kammersystemes zum anderen im freien Zustande fortzieht; vielmehr erneuern sich die Moleküle in schneller Aufeinanderfolge, indem nach der Gleichung 2) die  $\text{NO}_2$  als solche verschwindet, aber gleichzeitig an anderen Stellen, zum Teil dicht daneben, nämlich beim Zusammentreffen mit Wasserdampf oder verdünnter Schwefelsäure durch die Reaktion 4)  $\text{N}_2\text{O}_3$  frei wird, die (so weit nicht Gleichung 6) eintritt) augenblicklich nach 5) wieder  $\text{NO}_2$  erzeugt. Dieses zuweilen mit dem Weberschiffchen verglichene Hin- und Herschießen von Molekülen der als Sauerstoffüberträger funktionierenden Stickstoffoxyde muß ja genau ebenso jeder anderen Theorie des Bleikammerprozesses zu Grunde gelegt werden. Die meinige wird also sachlich in allen Teilen bestehen bleiben können; doch wird die Ausdrucksweise in der oben ausgeführten Weise ein wenig abgeändert werden müssen.

Ich habe übrigens hierauf, d. h. auf den Fall, daß man die Existenz von  $\text{N}_2\text{O}_3$  als Dampf nicht annehmen könne, schon in dem die Theorie des Bleikammerprozesses behandelnden Teile meines „Handbuches der Sodaindustrie,“ 1. Bd., 2. Aufl. (1892), volle Rücksicht genommen.

## II. Über die Existenz des Stickstofftrioxyds im gasförmigen Zustande.

Von G. PORSCHNEW.

### Historische Einleitung und Kritik.

Die ersten Angaben über die Salpetrigsäure datieren vom Jahre 1816, und zwar waren es die klassischen Untersuchungen GAY-LUSSACS, durch die man zuerst zwischen NO und HNO<sub>3</sub> zwei verschiedene Oxydationsstufen des Stickstoffes unterscheiden lernte. Das Studium der Volumenverhältnisse, in denen sich verschiedene Gase mit einander verbinden, brachte den berühmten französischen Forscher zur Erkenntnis, daß sowohl vier als zwei Volumina Stickoxydgas mit einem Volumen Sauerstoff eine Vereinigung eingehen können und er gab den betreffenden Verbindungen die Namen Acide pernitreux und Acide nitreux. Nach den Analysen von DULONG<sup>1</sup> stellte sich die Acide nitreux als identisch mit der Flüssigkeit, die durch Erhitzen des trockenen Bleinitrates bereitet wurde, heraus; diesem Forscher gelang es aber auch (im Gegensatz zu GAY-LUSSAC), durch direktes Zusammenbringen von 4 Volum Stickoxyd mit 1 Volum Sauerstoff eine äußerst flüchtige, dunkelgrüne Flüssigkeit zu erhalten. Nach seinen Angaben entwickelte dieselbe bei gelindem Erwärmen Stickoxyd und verwandelte sich dabei in eine rote Flüssigkeit mit allen Eigenschaften der Acide nitreux — ein Verhalten, das ihn bewog, die Substanz als Auflösung des salpetrigen Gases (NO) in der Acide nitreux zu betrachten.

Die Ansichten der Chemiker teilten sich nun: den französischen (THÉNARD, GAY-LUSSAC, CHEVREUL, DUMAS), die sich in Bezug auf die grüne Flüssigkeit der Ansicht von DULONG anschlossen, und die Acide pernitreux nicht frei, sondern nur in Form von Salzen annahmen, standen gegenüber die ausländischen Chemiker mit MITSCHERLICH an der Spitze, die die grüne Flüssigkeit ohne weiteres für die freie Salpetrigsäure hielten. Die nächstfolgenden Arbeiten waren die von SCHÖNBEIN,<sup>2</sup> und von einem Schüler MITSCHERLICHs FRITSCHÉ.<sup>3</sup> Der erstere fand, daß beim Vermischen des flüssigen

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 58, 53.

<sup>2</sup> " " (1837) 40, 383.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 22, 14.



Peroxyds (Acide nitreux) mit einem Überschusse von Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Stickoxydentwicklung resultierte, das Gas vielmehr größtenteils „durch eine schwache Affinität oder reine Absorptionskraft in der Flüssigkeit zurückgehalten wurde“, und schloß daraus, „dafs eine eigentümliche, noch unbekannte Verbindung von Salpeter- und Salpetrigsäure“ bestehe, welche von einer solchen Innigkeit sei, dafs das Wasser, von gewöhnlicher Temperatur wenigstens, dieselbe nicht zu zersetzen vermöge.

FRITZSCHE ging in seiner Arbeit von der schon früher von ihm gemachten Beobachtung aus, dafs flüssiges Peroxyd ( $N_2O_4$ ) beim Stehen an der Luft aus derselben Feuchtigkeit an sich ziehe, wobei sich zwei getrennte grüne Flüssigkeitsschichten bildeten. Er benutzte die Einwirkung von Wasser auf flüssiges Peroxyd, um die Konstitution des letzteren aufzuklären, insbesondere, um die Auffassung desselben als einer wasserfreien Verbindung von Salpeter- und Salpetrigsäure zu prüfen. Das berechnete Quantum Wasser sollte die Hydratbildung der Salpetersäure bedingen und somit die Salpetrigsäure in Freiheit setzen — es sollte mit anderen Worten die stärkere Base: Wasser, die schwächere: Salpetrigsäure verdrängen. Nach der einzeln vorgenommenen fraktionierten Destillation der resultierenden zwei Schichten stellte sich heraus, dafs noch unverändertes Peroxyd zurück blieb und das ausgeschiedene  $N_2O_3$  ( $HNO_2$ ) löste; deshalb wurde im zweiten Versuche mehr Wasser zugesetzt, als der Berechnung entsprach. Die Ergebnisse der Versuche stimmten insofern überein, als nur eine geringe Gas-(NO)Entwicklung wahrnehmbar war und die ersten Portionen des stark gekühlten Destillates eine äußerst flüchtige, bläuliche Flüssigkeit vorstellten. Der Siedepunkt bei der fraktionierten Destillation stieg fortwährend bis  $+28^\circ C.$ ; bei dieser Temperatur angelangt, zeigte der Rückstand alle Eigenschaften des Peroxyds. Nach FRITZSCHES Meinung stellte die blaue Flüssigkeit eine besondere Verbindung vor, da die DULONGSche Auffassung keine Erklärung des sonderbaren Farbenwechsels beim Auflösen vom farblosen Stickoxyd in farblosem Peroxyd ins tiefgrünblau zuliefs.

Die vier Jahre später erschienene Arbeit von PELIGOT<sup>1</sup> klärte die Frage noch mehr. In seinen sehr sorgfältig ausgeführten Untersuchungen wurde Salpetrigsäure aus Stärke durch Einwirkung von

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3], 2, 58, und *Ann. Chem. Pharm.* 39, 327.

Salpetersäure (LIEBIGSches Verfahren), aus  $N_2O_4$  durch Einwirkung von Wasser und durch direktes Auflösen von NO in  $N_2O_4$  bereitet. Es gelang ihm, die Identität der auf diese Weise dargestellten Produkte nachzuweisen; der Stickstoffgehalt erreichte bei den Fraktionen, mit denen er operierte, 33%; ein vollständig blaues Produkt erhielt er jedoch nicht, die Flüssigkeit war immer grünlich.

Nachdem die beiden zwischen Stickoxyd und Salpetersäure liegenden Oxydationsstufen des Stickstoffes charakterisiert worden waren, dauerte es volle 28 Jahre, bis die Frage der Salpetrigsäure, oder nach der jetzigen Bezeichnung des Salpetrigsäureanhydrids, von neuem auftauchte. Die Entdeckung der Spektralanalyse im Jahre 1860 brachte die Spektraluntersuchungen zum Aufschwunge, und so erschien denn im Jahre 1869 eine Arbeit von LUCK<sup>1</sup>: „Ueber das Verhalten der dampfförmigen Salpetrigsäure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht.“ Schon lange vor dieser Zeit (1832) hatte BREWSTER die Beobachtung gemacht, daß die Absorptionsspektren der Dämpfe von der Acide pernitreux sowohl wie die der Acide nitreux identisch waren. Diese interessante Thatsache hatte indes keine Beachtung gefunden, erstens weil die betreffenden Oxyde erst acht Jahre später durch die Arbeiten von FRITZSCHE und PELIGOT genauer charakterisiert wurden, und zweitens, da erst im Jahre 1860 von den Gründern der Spektralanalyse die Behauptung aufgestellt wurde, daß jeder Verbindung ein ihr eigentümliches Spektrum zukommen müsse. LUCK fand die Angabe von BREWSTER durch den Versuch bestätigt; dasselbe stellte später eine ganze Reihe von Forschern fest.<sup>2</sup>

Nach dem Aufsatze von LUCK sind nun drei verschiedene Erklärungen dieser Identität möglich:

Erstens könnte man annehmen, daß zwei verschiedene Körper eine bis ins Einzelne gleiche optische Wirkung haben könnten. Die zweite Interpretation bestände in der Annahme der Spaltung des verdampfenden Peroxydes ( $N_2O_4 + NO_2$ ) in Salpetrig- und Salpetersäureanhydride, analog einer solchen unter dem Einflusse von Wasser und Basen, wobei das Absorptionsspektrum des Peroxyds durch dampfförmiges Salpetrigsäureanhydrid bedingt sein sollte. Endlich drittens könnte man die optische Wirkung dem  $NO_2$ -Dampfe zuschreiben, mit anderen Worten, es sollte das sich verflüchtigende

<sup>1</sup> *Zeitsch. anal. Chem.* (1869) 402.

<sup>2</sup> MOSER, *Pogg. Ann.* [2], 2, 139; HASSELBERG, *Mém. de St. Petersbourg* (1879), 26; GÄNGE, *Lehrbuch der angew. Optik in der Chemie* (1886).



$\text{N}_2\text{O}_3$ , im Augenblicke des Überganges in den gasförmigen Zustand, sich unter Bildung von Stickoxyd und Peroxyd spalten.

LUCK selbst schloß sich der letzten Ansicht an, aber auch vom jetzigen Standpunkte der Chemie aus die aufgezählten Interpretationen betrachtend, wird man dieselbe als die wahrscheinlichste zu bezeichnen haben. Wenn es auch nicht undenkbar wäre, daß sehr nahestehenden Verbindungen derselben Elemente ( $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ , resp.  $\text{NO}_2$ ) dasselbe Spektrum zukommen könnte, so pflegt andererseits, wie wir wissen, gerade die Lichtabsorption, selbst bei geringfügigen Änderungen im Bau des Moleküls, sich außerordentlich zu ändern.<sup>1</sup> Auffällig wäre auch bei dieser Annahme die Bildung orangeroter Dämpfe aus einer tiefblauen Flüssigkeit.

Die zweite Interpretation<sup>2</sup> ist vollständig unhaltbar, da die Umwandlung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  ohne Mitwirkung einer dritten Substanz nie vor sich geht, Peroxyd vielmehr das beste Beispiel einer einfachen Dissoziation (in  $\text{NO}_2$ ) vorstellt.

Drei Jahre nach der Arbeit von LUCK versuchte HASENBACH<sup>3</sup> die Lösung der Frage auf chemischem Wege. Ein Gemisch von Peroxyddämpfen mit Stickoxyd wurde durch eine erhitzte Röhre geleitet; beim Kondensieren resultierte eine Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wogegen ohne Erhitzen fast reines Peroxyd sich im Kondensationsapparat ansammelte. Die Dämpfe von  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}$  vereinigten sich demnach fast gar nicht bei gewöhnlicher Temperatur (auch nicht beim starken Abkühlen), die Wärme sollte dagegen eine fast vollständige Kondensation zu  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Dampf bedingen. Der Dampf vom Salpetrigsäureanhydrid sollte mithin nicht nur existenzfähig sein, sondern hohen Temperaturen gegenüber eine vollständig stabile Verbindung repräsentieren. HASENBACHS Versuche blieben nicht allein. Bald darauf folgten die Arbeiten von G. LUNGE.<sup>4</sup> Prof. LUNGE ging von der Voraussetzung aus, daß, wenn  $\text{N}_2\text{O}_3$  als chemisches Individuum im Dampfzustande existenzfähig wäre, es gegenüber einem Überschusse von Sauerstoffgas möglicherweise eine gewisse Stabilität besitzen könnte. Wenn man dagegen in Dampfform kein  $\text{N}_2\text{O}_3$ , sondern nur ein Gemisch von Peroxyd ( $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$ )

<sup>1</sup> NERNST, *Theoretische Chemie*, 322.

<sup>2</sup> GÄNGE, *Lehrbuch der angew. Optik* (1886).

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 4, 1.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878), 1232 und 1643; *Dingl. Polyt. Journ.* (1878), 229, 487, 230, 95; und insbesondere: „Die Untersuchungen über die Salpetrigsäure und Untersalpetersäure, *Dingl. Journ.* 233, 68.

und Stickoxyd hätte, dann müßte beim Zufügen von Sauerstoff das Stickoxyd vollständig zu Peroxyd oxydiert werden; die Mischung würde in diesem Falle notwendigerweise nur aus Peroxyd bestehen und bei der Analyse als solches sich vorfinden lassen. Die Versuche zeigten nun, daß sogar bei 10.5facher Menge von Sauerstoff gegenüber der zur vollständigen Oxydation zu Peroxyd hinreichenden, in der Mischung noch 8%  $N_2O_3$  unverändert blieben; jedoch war mit Vergrößerung des Sauerstoffquantums „ein Steigen des Bestrebens zur Dissoziation des  $N_2O_3$  in Peroxyd und Oxyd nicht zu verkennen.“

In diesen Arbeiten entwickelte LUNGE auch die heute fast allgemein gebräuchlichen Methoden der Analyse der Oxydationsstufen des Stickstoffes, anknüpfend an einen im Jahre 1847 von WALTER CRUM<sup>1</sup> gemachten Vorschlag, die Oxyde durch Schwefelsäure absorbieren zu lassen und die so erhaltene Nitrose mit einem Überschuß von Quecksilber zusammenzubringen, wobei der ganze Stickstoff in Form von NO ausgeschieden wird.

Die Spaltung der  $N_2O_3$  beim Übergange in den dampfförmigen Zustand sah andererseits O. N. WITT durch das Verhalten des Anhydrids gegenüber einer Anilinlösung in Benzol für erwiesen an. Beim Einleiten der Dämpfe des flüssigen Anhydrids in die erwähnte Lösung schied sich Diazobenzolnitrat ab unter Abspaltung von NO, dasselbe Diazobenzolnitrat sollte man quantitativ beim Einleiten der Peroxyddämpfe in dasselbe Reagens bekommen. Die Kürze des Referates<sup>2</sup> darüber (die Mitteilung wurde in der Naturforscherversammlung von Baden-Baden gemacht, und außer dem Referat ist keine weitere Publikation erschienen) in Erwägung ziehend, sprach LUNGE im Jahre 1882 mit vollständiger Berechtigung aus, daß eine durch Zahlen nicht unterstützte Behauptung ihre ganze Tragweite verliere. Außerdem erwies sich auch aus einem Briefe des Prof. WITT an den Schreiber dieses, daß das NO-Gas nur qualitativ, und nur das Diazobenzolnitrat, auf dem Wege der Überführung in das Chrysoidin, quantitativ bestimmt wurde. Einige von mir in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben aber bis jetzt nie ein quantitatives Resultat; auch war stets Harzbildung zu konstatieren. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, doch werden sie auf einem anderen Wege verfolgt, da auch bei Annahme der Richtigkeit der Behauptung von WITT in Bezug auf den quantitativen Verlauf der Reaktion

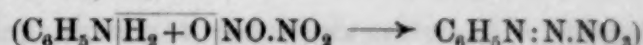
<sup>1</sup> *Ann. Pharm.* 62, 233.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 2188.



man das ganze Verfahren kaum zur Prüfung der Existenzfähigkeit des  $N_2O_3$ -Dampfes anwendbar finden wird.<sup>1</sup>

In der That, wenn man nur eine partielle Spaltung des Salpetrigsäureanhydrides in Stickoxyd und Peroxyd (was nach den Versuchen von LUNGE<sup>2</sup> wahrscheinlich war) voraussetzt, so ist völlig klar, daß eine Einwirkung des Anilins (in Benzollösung) in dem Sinne der fortwährenden Steigerung der Dissoziation stattfinden muß, bedingt durch die Entfernung eines der Produkte der Dissoziation, und zwar des Peroxyds,



Ein Überschufs von Anilin würde somit auch bei  $N_2O_3$ -Dampf, der sehr wenig dissoziiert wäre, einen vollständigen Zerfall zur Folge haben. Dem WITTSchen Reaktionsmittel (Anilinlösung in Benzol) würde jedoch bei vorher bewiesener Existenzunfähigkeit des dampfförmigen Salpetrigsäureanhydrids die wichtige Rolle des ersten Trennungsmittels für ein Gemenge von Stickoxyd und Peroxyd zukommen.

Die Frage wurde nun wiederum auf das physikalische Gebiet versetzt, und zwar waren es die Arbeiten von W. RAMSAY und J. TUDOR CUNDALL,<sup>3</sup> durch welche die Lösung derselben von neuem versucht wurde.

Auf der Formel von J. W. GIBBS fußend, die die Dichte des Peroxyds bei gegebenen Temperatur- und Druckumständen zu berechnen gestattet, versuchten die englischen Forscher die Dampfdichte des Dampfes von  $N_2O_3$  zu bestimmen. Sie kommen zum Schlufs, daß  $N_2O_3$  im dampfförmigen Zustande nicht existiere. Die Mängel ihrer Versuche waren jedoch zu groß, als daß man ihre Resultate hätte annehmen können: die Flüssigkeit, mit der sie operierten, enthielt nicht über 32.44% N; auch die unzulässige Art der Bestimmung der Zusammensetzung einzelner Fraktionen, sowie das

<sup>1</sup> Wie mir Herr Prof. BAMBERGER mitteilt, hat er für seine eigenen Zwecke den WITTSchen Versuch wiederholt, und zwar mit Anwendung aller möglichen Kautelen, z. B. mit farblosem, festem, in Kohlensäure und Äthermischung krySTALLISIERTEM Stickstoffperoxyd. Er hat ebenfalls gefunden, daß sich dabei neben salpetersaurem Diazobenzol stets andere Produkte bilden, wie Diazoamidobenzol und Harze, und daß mithin von einer quantitativen Reaktion, wie sie WITT behauptet (aber nicht erwiesen!) hat, gar keine Rede sein kann. Man sollte demnach in der Litteratur jene Reaktion bei Besprechung der vorliegenden Frage überhaupt nicht berücksichtigen.

G. L.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 495.

<sup>3</sup> Journ. Chim. Soc. 47, Transaktions 187.

Arbeiten über Quecksilber, das nach DIVERS und SHIMIDZU<sup>1</sup> mit  $N_2O_4$  sehr leicht Merkuro- und Merkurinitrate bildet, machten die Ergebnisse der Arbeit zweifelhaft, was denn auch LUNGE in seiner Kritik<sup>2</sup> scharf hervorhob. Seinerseits stellte Prof. LUNGE einige Versuche<sup>3</sup> über die Vereinigung von Sauerstoff mit einem Überschusse von NO unter verschiedenen Bedingungen an und fand bei einem derartigen Versuche unter bestimmten Bedingungen Zahlen, die zu zeigen schienen, daß ein Teil des gebrauchten Sauerstoffquantums an der Reaktion nicht teilnehme. Dieser Fall schien darauf hinzuweisen, daß die Reaktion zwischen den beiden Gasen sprungweise vor sich gehe. Im ersten Stadium sollte sich  $N_2O_3$ -Dampf bilden, und da derselbe, nach der oben zitierten Arbeit desselben Autors, der weiteren Einwirkung von Sauerstoff widerstehen konnte, so wäre jenes Sauerstoffquantum neben dem unveränderten  $N_2O_3$  auch bestehen geblieben und bei nachfolgender Behandlung mit  $H_2SO_4$  der Absorption durch dieselbe entgangen. Dieser Versuch, der wichtigste neben der oben erwähnten Arbeit über die Beständigkeit des Dampfes von Salpetrigsäureanhydrid gegenüber dem überschüssigen Sauerstoff, stand jedoch allein, so daß ein Irrtum nicht als ausgeschlossen gelten konnte und hatte deshalb Prof. LUNGE mir die Wiederholung und Prüfung derselben anvertraut.

Die Kritik LUNGES berücksichtigend, führten RAMSAY und CUNDALL<sup>4</sup> einen sorgfältigeren Versuch zur Ermittlung der Dampfdichte nach dem DUMASSchen Prinzip mit einigen notwendigen Modifikationen aus. Sie fanden dieselbe = 22.35% bei 759.5 mm Druck und 18.2° C., wogegen für die verwendeten Dämpfe (enthaltend 36.63% N — also fast vollständig der empirischen Zusammensetzung des  $N_2O_3$  entsprechend) bei Berücksichtigung der Dissoziation des Peroxyds nach der Formel von GIBBS<sup>5</sup> unter Annahme einer vollständigen Spaltung des  $N_2O_3$  in NO,  $N_2O_4$  und  $NO_2$  die Berechnung den obiger Zahl nahe kommenden Betrag von 23.42% ergab, was ihre früheren Schlüsse bestätigte. Der letzte hier anzuführende Aufsatz von W. RAMSAY über die Molekulargewichtsbestimmung des Salpetrigsäureanhydrids<sup>6</sup> wird später (siehe Löslichkeit von NO in  $N_2O_4$ ) berührt werden.

<sup>1</sup> Ebendasselbst 640.

<sup>2</sup> *Journ. chem. Soc.* (1885) 47, 457.

<sup>3</sup> " " " (1885) 47, 465.

<sup>4</sup> Ebendasselbst 672.

<sup>5</sup> *Amer. Journ. Sc. (Silliman)* 18 oder *Chem. News* (1879), 222 und 233.

<sup>6</sup> *Journ. chem. Soc.* 57, 590.



### Bereitung der Ausgangsmaterialien und analytische Methoden.

1. Sauerstoffgas wurde auf dem gewöhnlichen Wege aus  $\text{KClO}_3$  und  $\text{MnO}_2$  bereitet, mit Natronlauge zweimal gewaschen, in einem gläsernen Gasometer über  $\text{H}_2\text{O}$  gesammelt und aus diesem zu den Versuchen entnommen. Zum Trocknen passierte es ein Chlorcalciumrohr und zwei DRECHSELSche Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure.

2. Stickoxydgas. In den ersten Versuchen wurde dasselbe nach der Vorschrift von CARIUS<sup>1</sup> bereitet. Das Stickoxydgas wurde in kalter gesättigter Eisenvitriollösung absorbiert, durch Erhitzen der letzteren wieder ausgetrieben und im gläsernen Gasometer über Wasser aufgefangen. Da aber das Gas trotz den Angaben von CARIUS sich als stark mit  $\text{N}_2\text{O}$  verunreinigt erwies, so wurde daraufhin von der Anwendung der Eisenvitriollösung abgesehen, das  $\text{NO}$  einfach aus Kupferdrehspänen und Salpetersäure (1.2), unter Kühlung des Entwicklungskolbens bei zu heftiger Reaktion, bereitet, und nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  direkt im Gasometer aufgesammelt. Der Gehalt an Verunreinigungen wurde gasanalytisch mit den HEMPELschen Apparaten bestimmt, wobei die Pipette mit einer Mischung von 100 ccm einer ca.  $\frac{1}{2}$  normalen Permanganatlösung und 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) gefüllt wurde.

Später, als der Vorschlag von EMICH in den Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Wien, 18. Februar 1892, im Druck erschien, wurde dieses Verfahren von nun an fortwährend benutzt, mit der Modifikation, daß statt (nach dem Vorschlage EMICHs) der konzentrierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2%  $\text{NaNO}_2$  zuzusetzen, dieses Salz (das bei erneuerten Zugaben Krystalle von  $\text{NaHSO}_4$  abschied) durch ca. 5% (vom Gewicht der Schwefelsäure) an Bleikammerkrystallen ersetzt wurde. Die Ergebnisse der Versuche zeigen in der That, daß so bereitetes Stickoxydgas als chemisch rein anzusehen ist.<sup>2</sup>

Das Gas wurde direkt dem als Entwicklungskolben dienenden starkwandigen ERLÉNMEYERSchen Kolben entnommen; es passierte zwei DRECHSELSche Waschflaschen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (zur Absorption der höheren Oxyde des N), und in den letzten Versuchen (bei der Dampfdichtebestimmung) noch eine 30 cm lange Röhre mit einem Gemisch von

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. 94, 138.

<sup>2</sup> Vergl. Tabelle der Versuche Serie I und III.

Phosphorpentoxyd und Amianth, um ein absolut trockenes Gas zu bekommen.<sup>1</sup>

3. Kohlensäure. — Wie gewöhnlich aus Marmor und Salzsäure im KIPPSchen Apparat entwickelt, passierte vier Waschflaschen mit folgenden Substanzen:

1.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{HCl}$  zur Absorption von Spuren von Sauerstoff.
2. Mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (zur Absorption von  $\text{HCl}$ )
3. und 4. Konzentrierte Schwefelsäure.

4. Stickstoffperoxyd. — Das aus scharf getrocknetem Bleinitrat dargestellte wurde seines Gehaltes an  $\text{N}_2\text{O}_5$  halber nicht verwendet. Die Bereitung geschah auf dem von TUDOR CUNDALL angegebenen Wege. Ein Rundkolben wurde mit

315 g rauchender Salpetersäure (1.5),

150 g konzentrierter Schwefelsäure,

250 g mäfsig gepulvertem Arsentrioxyd

beschickt. Die Abbildung (Fig. 1) illustriert den dabei verwendeten Apparat.

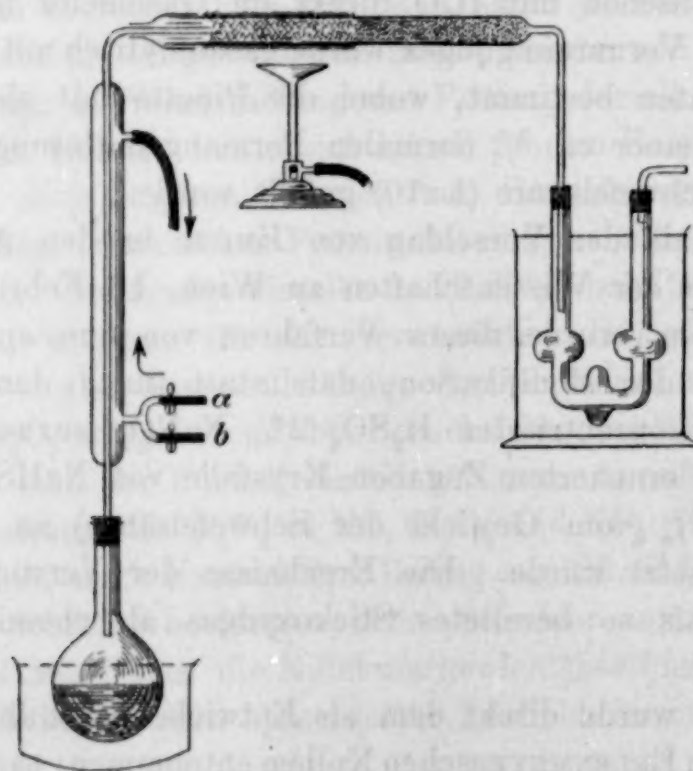


Fig. 1.

So lange, bei sehr behutsamer Erwärmung, die Reduktion vor sich ging, wurde durch den 50 cm langen Kühler mittels des Quetschhahnes *a* kaltes Wasser, nachher beim Abdestillieren —

<sup>1</sup> E. W. MORLEY, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* (1887) **34**, 203.



warmes Wasser, von etwa  $30^{\circ}$  (Quetschhahn *b*), zum Kühlen verwendet, um  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  möglichst abzuscheiden. Die Dämpfe strichen durch eine mit Stücken  $\text{As}_2\text{O}_3$  zur Hälfte (25 cm) gefüllte, von außen mit Asbestschnur umwickelte, und durch einen Schlitzbrenner erhitzte Röhre — (zur Zersetzung von mitgerissenem  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), und wurden in der zweiten Hälfte der Röhre durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  (mit Asbest gemischt) getrocknet. Das in der PELIGOTSchen Röhre aufgesammelte Produkt wurde einer zweimaligen Rektifikation (WÜRTZscher Kolben  $\rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$ ) unterworfen. Die Dichtungen wurden unter Vermeidung von Kork durch Asbestpapier mit Wasserglas und darüber gestreiftem Kautschukschlauch ausgeführt. Die Einzelheiten sind aus der Figur ersichtlich.

5. Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid). Die Bereitung geschah nach dem Vorschlag von STREIFF. Eine DRECHSELSche Waschflasche wurde mit einem angelöteten Tropftrichter versehen. In den Apparat kamen Bleikammerkrystalle, auf die Wasser durch eine bis zum Boden reichende Röhre zur Zersetzung geleitet wurde. Die Dämpfe strichen durch ein Rohr, mit Phosphorperoxyd gefüllt, und verdichteten sich zu einer peroxydhaltigen blauen Flüssigkeit in einer kleinen (1.5 cm Durchmesser) Kugel mit zwei langen angeschmolzenen, mit Hähnen versehenen Röhren. Abkühlungsmittel für die Kugel: Eis mit Kochsalz. Abbildung der Kugel: vgl. „Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Dämpfe von  $\text{N}_2\text{O}_3$ .“

Über andere Bereitungsweisen (Auflösung von  $\text{NO}$  in  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO} + \text{O}$ ) vgl. „Löslichkeit von Stickstoffoxyd in Peroxyd und Dampfdichtebestimmung.“

Die Analyse der Nitrosen wurde ausgeführt nach den von LUNGE vorgeschlagenen und seitdem fast allgemein für diesen Zweck angewendeten Methoden<sup>1</sup>, wobei zur Ermittlung des Oxydationsgrades der von Schwefelsäure absorbierten Stickstoffoxyde entweder das Gesamtgewicht und der Gesamtstickstoffgehalt, oder die Kombination: einerseits Gesamtstickstoff, andererseits die zur Oxydation der Nitrose erforderliche Menge Sauerstoff (durch Chamäleon bestimmt) ermittelt wurden.

Es sei *a* das zur Oxydation der Nitrose auf 1 mg Stickstoff berechnete und in Milligramm ausgedrückte Sauerstoffquantum, so ergibt sich die Oxydationsstufe der Stickstoffoxyde aus den Gleichungen der gewöhnlichen Mischungsrechnung:

<sup>1</sup> *Dingl. Pol. Journ.* (1877), 183, 225, 285; (1878), 228, 448.

$$\begin{aligned} x + y &= 100 \quad \text{und} \\ 1.1429 x + 0.5714 y &= 100. a \end{aligned}$$

wo  $x$  in Prozenten die entsprechende  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $y$  die Peroxydmenge, die Konstanten 1.1429 und 0.5714 die zur Oxydation von 1 mg Stickstoff der Stufe  $\text{N}_2\text{O}_3$  resp.  $\text{N}_2\text{O}_4$  erforderliche Sauerstoffmenge, in Milligramm ausgedrückt, bedeuten.

Die analytische Bestimmung des Stickoxydes geschah entweder mit den HEMPELSchen Apparaten (vgl. Bereitung von NO) oder nach LUNGES Taschenbuch für Sodafabrikation, 2. Aufl. S. 123, indem man die Gase durch ein Kugelrohr mit Chamäleon streichen liefs, die Chamäleonlösung nach Beendung des Versuches durch Eisenlösung von bestimmtem Wirkungswert entfärbte, und mit Chamäleon zurück titrierte. Mindestens zwei verschiedene Bestimmungen wurden jedesmal ausgeführt, wobei die mit dem Gasvolumeter ausgeführten in der Regel auf 0.1 ccm, die Titrationsen auf 0.02 bis 0.03 ccm stimmen mußten, widrigenfalls weitere Bestimmungen vorgenommen wurden.

### Serie I.

#### Einwirkung von Sauerstoffgas auf einen Überschufs von Stickoxyd.

##### Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges Stickoxydgas.

Wie bereits oben in der geschichtlichen Einleitung erwähnt wurde, schien ein früher angestellter Versuch dieser Art<sup>1</sup> auf die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Gasform hinzuweisen, indem die Produkte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges NO, in Schwefelsäure aufgefangen, ein Minus in der verwendeten Sauerstoffmenge erwiesen. Die nähere Untersuchung dieses, durch einen einzigen Versuch doch keinesfalls genügend erwiesenen Verhältnisses war gerade die Aufgabe, mit deren Ausführung Prof. LUNGE mich betraute.

Die Versuche wurden so geführt, daß man sowohl die verwendeten, als auch die zurückerhaltenen Quantitäten der Gase bestimmte.

<sup>1</sup> G. LUNGE, *Journ. chem. Soc.* 47, 465.



Eine genau kalibrierte DRECHSELSche Waschflasche, in zwei Dreiweghähne auslaufend, bildete das Reaktionsgefäß, und wurde vor dem Versuche mit einem cylindrischen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllten, und an beiden Kapillarenden zugelöteten Gefäß beschickt. Dieses „Schwefelsäurerohr“ wurde zuerst leer gewogen, dann gefüllt und zugelöthet zweimal in der Luft und im Wasser gewogen, und schließlich noch das Gewicht der abgeschmolzenen Kapillarenden ermittelt. Diese Daten erlaubten bei bekanntem spezifischen Gewicht (1.84) der verwendeten Schwefelsäure das Volumen der Säure und das äußere Volumen des Schwefelsäurerohres zu bestimmen. Die Luft wurde nun aus dem Reaktionsgefäß durch Stickoxyd verdrängt, wobei nach völligem Verschwinden der braunen Färbung derselbe starke Gasstrom noch 20 Minuten unterhalten wurde. Ein kleiner Überdruck wurde zuletzt im Apparat erzeugt, und derselbe darauf zum Ausgleich der Temperatur 25 Minuten lang sich selbst überlassen. Beim Lüften des Hahnes wurden Thermometer und Barometer abgelesen; man hatte somit ein bekanntes Volumen trockenen Stickoxydgases zur Verfügung. Zum Messen des Sauerstoffes wurde eine HEMPELSche Bürette mit Quecksilberfüllung verwendet. Dieselbe trug an der Kapillare ein ebenfalls kapillares T-Stück, dessen einer abschließbarer Zweig mit dem Sauerstoffstrom, der andere mit dem Dreiweghahn des Reaktionsgefäßes kommunizierte. Nachdem man die Bürette ein paarmal mit Sauerstoff gefüllt und diesen in die Luft hatte treten lassen, wurde durch die Bohrung des Dreiweghahnes das abgelesene Sauerstoffquantum in das Reaktionsgefäß hinübergedrängt. Um ein Hinüberschleudern von Hg-Tropfen in das Reaktionsgefäß zu vermeiden, wurde der Sauerstoff aus der Bürette nie vollständig ausgetrieben, sondern noch eine zweite Ablesung gemacht. Nachdem sich die Gase gemischt hatten, wurde das Schwefelsäurerohr im Inneren des Reaktionsgefäßes durch Stofs zertrümmert, und die Stickstoffoxyde von der ausfließenden Schwefelsäure absorbieren gelassen. Nach ca. 20 Minuten zeigte das Verschwinden der Färbung das Ende der Absorption an und wurde nun ein Verdrängen der übrig gebliebenen Gase durch den Kohlensäurestrom vorgenommen. Die Abbildung Fig. 2, für die Versuche 3—5 dienend, zeigt die Anordnung des Apparates im letzten Stadium des Versuches, mit dem Unterschiede jedoch, daß die beiden Dreiweghähne des Reaktionsgefäßes durch abschmelzbare Kapillarröhren ersetzt wurden. Bei dieser Anordnung verdrängte der Kohlensäurestrom die Luft aus dem Kugelrohre (*c* offen, *b* und *d* geschlossen) und entwich aus *a*.

Nachdem man sich durch Aufsaugen einer Probe über Kalilauge von der Vollständigkeit der Verdrängung überzeugt hatte, wurde der dick-

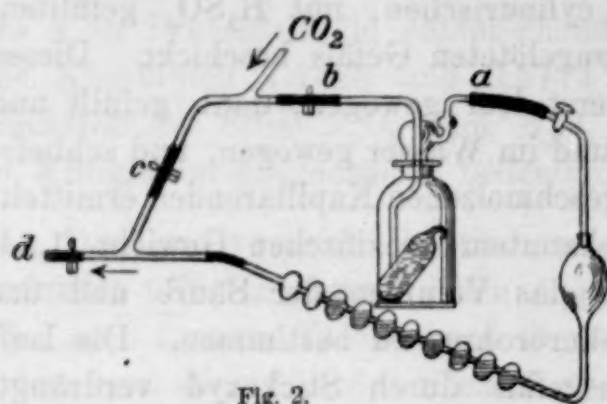


Fig. 2.

wandige Schlauch bei *a* und *b* (bei ausströmender  $\text{CO}_2$ ) auf die ausgezogenen und zuge-  
löteten Enden des Reaktions-  
gefäßes angestreift und mit  
Ligatur befestigt. Nach be-  
endigter Absorption im In-  
neren des Reaktionsgefäßes  
wurden, bei geschlossenem  
Quetschhahn *c*, die kapillaren

Enden innerhalb des Schlauches abgebrochen, und die Kohlensäure  
verdrängte nun die Gase aus dem Reaktionsgefäß durch das Cha-  
mäleon in dem Zehnkugelrohr bis in den Apparat für die Stickstoff-  
bestimmung *d*, welchem sie für die Messung (HEMPELSche Bürette  
über  $\text{H}_2\text{O}$ ), eventuell auch für die Analyse entnommen wurden.

Die Berechnung der Versuche möge hier an einem Beispiele  
vorgeführt werden (Versuch III).

Volumen des Reaktionsgefäßes — 709.5 ccm.

Volumen des Schwefelsäurerohres = Gewicht in der Luft minus  
Gewicht im Wasser =  $90.48 - 35.34 = 55.14$  ccm.

Die Füllung des Reaktionsapparates geschah bei  $12^\circ \text{C}$ . und  
720 mm; mithin war das Volumen des angewendeten Stickoxyds  
= Volumen des Reaktionsgefäßes, abzüglich dem Volumen des Schwefel-  
säurerohres und den Verunreinigungen der angewendeten Gase (13.6%),  
korrigiert auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck = 514.8 ccm.

Volumen der Schwefelsäure im Schwefelsäurerohr:

$V$  = Gewicht des Rohres mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , abzüglich dem Gewicht des  
leeren Rohres und dem Gewicht der abgeschmolzenen kapillaren  
Enden,

dividiert durch 1.84 (spez. Gew. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

$$V = (90.4826 - (16.6386 - 5.0731)) \times \frac{1}{1.84} = 42.89 \text{ ccm.}$$

#### Untersuchungen der Nitrose.

##### a) Gasvolumeter:

3 ccm Nitrose entwickelten 22.4 ccm NO-Gas,

3 „ „ „ 22.45 „ „

2.5 „ „ „ 18.7 „ „



Im Mittel entwickelte 1 ccm Nitrose 7.47 ccm Gas, mithin das ganze Nitrosequantum (42.89 ccm) 320.39 ccm NO-Gas, entsprechend 200.89 mg Stickstoff.

b) Chamäleon:

10 ccm Chamäleonlösung (Titer: 3.94088 mg Sauerstoff in 1 ccm) oxydierten 7.65 und 7.66 ccm Nitrose. Das ganze Nitrosequantum würde demnach

$$\frac{10 \times 3.94088}{7.655} \times 42.89 = 220.803 \text{ mg Sauerstoff}$$

zur Oxydation brauchen.

Auf 1 mg Stickstoff in der Nitrose kommt alsdann

$$\frac{220.803}{200.89} = 1.0991 \text{ mg Sauerstoff}$$

und nach den oben angegebenen Gleichungen (vergl. analytische Methode) wären an Stickstoffoxyden

$$\text{entsprechend } N_2O_3 - \frac{109.91 - 57.14}{0.5714} = 92.35 \%$$

$$,, \quad N_2O_4 - \frac{114.29 - 109.91}{0.5714} = 7.66 \%$$

vorhanden.

Erhaltene Gase.

Das Zehnkugelrohr enthielt 50 ccm Chamäleon + 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:10). Die Flüssigkeit wurde nach dem Versuche mit 100 ccm einer Eisenvitriollösung (Wirkungswert am Tage des Versuches mit 50 ccm  $FeSO_4$ -Lösung, äquivalent: 34.84 und 34.85 ccm Chamäleon) entfärbt, in einen 250 ccm fassenden Mefskolben gebracht, das Innere der Röhre ausgespült (in dasselbe Kölbchen) und bis zur Marke aufgefüllt. Es wurden nun je 50 ccm dieser Flüssigkeit zum Rücktitrieren verwendet. Gebraucht wurden

10.8, 10.78 und 10.78 ccm Chamäleon,

die die Oxydation des absorbierten NO-Gases beanspruchte, mithin  $(103.93 - 69.69) 3.94088 = 134.9357$  mg Sauerstoff, was 168.914 mg NO oder 125.8 ccm NO-Gas anzeigt.

Das aufgesammelte Gas hatte das korrigierte Volumen 164.2 ccm, mit 52.4% vom Chamäleon unabsorbierbarem Rest.

Sauerstoff. Angewendet korrigiert 88.6 ccm.

Gefunden wurde in der Nitrose (den Sauerstoff, der schon im NO-Gas war, nicht mitgerechnet) an Sauerstoff:

Entsprechend  $N_2O_3$  73.97 ccm; entsprechend  $N_2O_4$  12.26 ccm. —

Total 86.2 ccm.

Die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ist in der beigefügten Tabelle gegeben. In der Rubrik „frei“ (das heisst: übrig geblieben, oder an der Reaktion nicht teilnehmend) ist bei Stickoxydgas sowohl das im Zehnkugelrohr absorbierte, als auch das im über KOH aufgesammelten Gase aufgefundene Quantum zu verstehen.

**Bemerkungen zu der Tabelle.**

Im 1. Versuche ist NO mit allen Verunreinigungen zusammen angegeben, da ich in diesem Falle, auf die Angaben von CARIUS gestützt, in dem aus der  $\text{FeSO}_4$ -Lösung ausgetriebenen Gase chemisch reines Stickoxydgas vor mir zu haben glaubte. Im letzten Versuche (5) wurde Stickoxyd nach dem Verfahren von EMICH bereitet; die Verunreinigungen stammten von dem Sauerstoffgase.

**Serie I.**

**Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges Stickoxydgas.**

No. der Versuche	Gase	Angew. Quantität ccm	Gefunden		Resultat	
			in Nitrose ccm	Frei ccm	$\text{N}_2\text{O}_3$ %	$\text{N}_2\text{O}_4$ %
1	Stickoxyd	} 582.3	347.0	7.7	15.56	84.44
	Verunreinigung		—	142 + x		
	Sauerstoff		163.5	—		
2	Stickoxyd	435.0	419.0	3.0	46.50	53.50
	Verunreinigung	157.2	—	150.0		
	Sauerstoff	161.7	161.9	—		
3	Stickoxyd	514.8	320.4	204.0	92.35	7.66
	Verunreinigung	86.6	—	86.0		
	Sauerstoff	88.6	86.2	—		
4	Stickoxyd	506.2	347.5	171.1	91.05	8.96
	Verunreinigung	101.0	—	91.3		
	Sauerstoff	93.6	94.6	—		
5	Stickoxyd	537.9	464.1	45.7	100.00	0
	Verunreinigung	14.3	—	15.0		
	Sauerstoff	117.8	116.0	—		

Hieraus kann man folgendes schliessen:

Bei keinem Versuche ist eine grössere Menge Sauerstoff der Verbindung mit NO entgangen, vielmehr ist



durchweg fast genau das angewendete Quantum Sauerstoff in der Nitrose wiedergefunden worden. Drei Fälle können nun angenommen werden:

1. Es bildet sich bei diesen Umständen kein  $N_2O_3$  in Dampf-  
form.
2. Das gebildete Stickstofftrioxyd zeigte keine Stabilität der  
Einwirkung von Sauerstoff gegenüber oder
3. durfte Schwefelsäure unter diesen Umständen nicht an-  
gewendet werden.

Es wurden deshalb zwei verschiedene Fragen vorgenommen: zuerst mußte geprüft werden, ob das so gebildete Gasgemisch zur Schwefelsäure dasselbe Verhalten zeigen würde wie ein bekanntes Gemisch von Stickoxyd und Peroxyd (Serie II und III) und ferner sollten die Versuche von Prof. LUNGE über die Stabilität der Dämpfe des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids gegenüber der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff unter jedem Irrtum ausschliessenden Cautelen wiederholt werden.

---

### Serie II und III.

**Verhalten des Gemisches von Stickoxyd und Peroxyd  
zur Schwefelsäure, sowie Reduktion einer salpetersäurehaltigen Nitrose  
durch NO-Gas.**

**Verhalten eines Gemisches von Stickoxyd und Peroxyd zu Schwefelsäure.**

Wenn das Salpetrigsäureanhydrid nicht in Gasform bestände, und man es in solchen Fällen, wo es entstehen müßte, nur mit einem Gemische von Stickoxyd und Peroxyd zu thun hätte, so würde die Einwirkung der Schwefelsäure folgendermaßen aufzufassen sein: Peroxyd, als leicht von der Schwefelsäure absorbierbarer Körper, sollte sogleich von derselben aufgenommen werden, wobei die bekannte Zersplitterung des Peroxyds unter Bildung je eines Moleküls von Nitrosulfonsäure und Salpetersäure vor sich gehen würde. Dieses wurde seinerzeit von Prof. LUNGE positiv erwiesen, entgegen der früheren irrigen Annahme, wonach

das Peroxyd mit Schwefelsäure unverändert zu einer unbeständigen Lösung zusammenträte, aus der es beim Erwärmen wieder vollständig ausgetrieben werden könnte. Wie würde nun aber die entstandene salpetersäurehaltige Nitrose zum Stickoxydgase, das in reiner Schwefelsäure fast unlöslich ist, sich verhalten? Um diese Frage zu beantworten, wurden mit Hilfe des in Fig. 3 abgebildeten Apparates zwei Versuche angestellt in der Weise, daß man auf

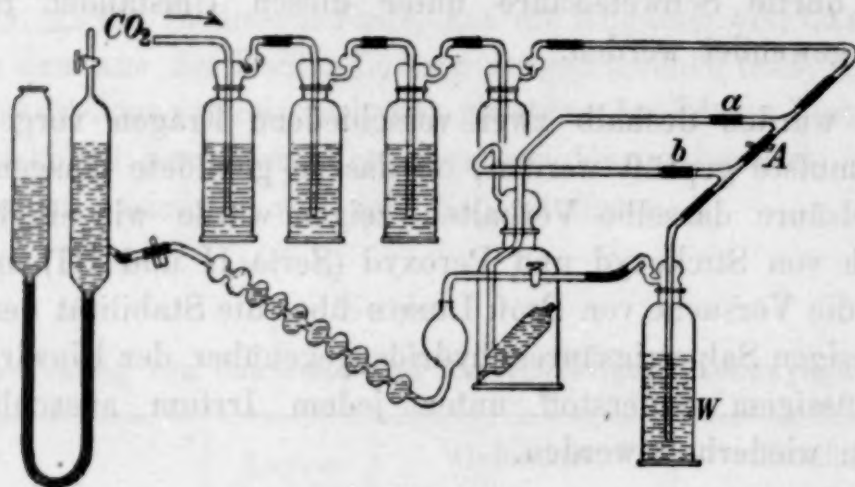


Fig. 3.

bestimmte Quanten von Stickoxydgas salpetersäurehaltige Nitrose einwirken liefs. Das Schwefelsäurerohr, ähnlich demjenigen der vorigen Versuchsserie, wurde dabei mit Nitrose von bekannter Zusammensetzung gefüllt. Die Kohlensäure verdrängte bei offenem Quetschhahne *A* die Luft aus einer Waschflasche *W* und dem Zehnkugelrohr, welche beide bestimmte Mengen von saurer Chamäleonlösung enthielten. Nach dem Zertrümmern des Schwefelsäurerohres im Inneren des Reaktionsgefäßes, wurde während 25 Minuten einige Male umgeschwenkt, alsdann an Stelle der Quetschhähne *a* und *b* die ausgezogenen und zugeschmolzenen Enden der Kapillaren in den Kautschuk geschoben (bei ausströmendem Kohlensäurestrom), mit Ligatur befestigt, und bei geschlossenem Quetschhahn *A* zuerst das kapillare Ende von *a*, dann *b* des Reaktionsgefäßes innerhalb des Kautschuks abgebrochen, und zur Verdrängung der Gase durch Kohlensäure geschritten. Die Tabelle enthält alle nötigen Daten; man könnte daraus schliessen, daß die Absorption von NO durch salpetersäurehaltige Nitrose träge ist, doch kommt den betreffenden Versuchen keine Beweiskraft zu, da die Berührung der flüssigen Nitrose mit dem NO durch Schütteln nur äußerst unvollkommen bewerkstelligt wurde.



## II. Versuchsserie: Reduktion der Nitrose durch NO.

Angewendet				Gase	Gefunden			
Quantum		NHO <sub>3</sub> %	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %		Quantum		N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %
in der Nitrose ccm	frei ccm				in der Nitrose ccm	frei ccm		
617.0	455.0	0.68	99.32	Versuch I NO	725.7	349.8	23.64	76.37
—	111.8			Verunr.	—	95.9		
599.5	562.2	3.01	96.99	Versuch II NO	844.4	340.1	56.95	43.05
—	32.5			Verunr.	—	53.0		

Das Verfahren wurde deshalb so modifiziert, daß man nunmehr Schwefelsäure auf eine bekannte Mischung von NO und Peroxyd einwirken liefs. Außer dem Schwefelsäurerohr kam dabei in das Reaktionsgefäß noch ein kleines, mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefülltes Kügelchen. Die Verdrängung der Luft durch Stickoxyd wurde wie gewöhnlich ausgeführt; alsdann zerbrach man das Kügelchen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, und nach erfolgter Mischung der Gase wurde auch das Schwefelsäurerohr zertrümmert. Die Absorption dauerte 20 bis 25 Minuten, dann folgte das übliche Verdrängen der zurückgebliebenen Gase durch CO<sub>2</sub>. Die Schwierigkeit dieser Versuche bestand in der Forderung, das leichte kleine Kügelchen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zuerst zu zerbrechen. Beim Stoß zerbrach fast regelmäfsig das schwere Schwefelsäurerohr zuerst, was ein Mißlingen des Versuches zur Folge hatte. Eine Anordnung, die diesen Übelstand beseitigte, ist in den Figuren 4 und 5 abgebildet. Das kleine Kügelchen, an einer dünnen Kapillare mit Trichter aufgeblasen, erhielt eine seitliche Eindrückung, der Apparat wurde gebogen (wie in Figur 4), mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefüllt und der Trichter abgeschmolzen. Das fertig zubereitete Schwefelsäurerohr ruhte nun mit einem zugelöteten Ende in der Grube des Küchelchens, welches letzteres am kapillaren Ende mittels einer Platinschleife an das erstere angebunden war (Fig. 5). Das

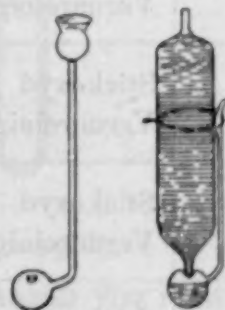


Fig. 4.

Fig. 5.

Reaktionsgefäß wurde mit einem derartigen kleinen Apparate beschickt, in der gewöhnlichen Weise mit NO gefüllt, die Kapillaren zugeschmolzen — und nun genügte ein vorsichtiger Stofs, um das Kügelchen durch das Gewicht des auf ihm lastenden Schwefelsäurerohres zu zertrümmern. Das nachfolgende Zerschlagen des letzteren hatte nunmehr keine Schwierigkeiten.

Zur Berechnung wurde aus der Menge  $N_2O_4$  die entsprechende Anzahl Kubikcentimeter NO-Gas abgeleitet, welche Gröfse man in der zweiten Rubrik der beigefügten Tabelle angeführt findet. Man entnimmt dieser Tabelle folgendes:

Da wo eine gröfsere Menge von NO der Reaktion entgangen ist (Versuch III), ist das  $N_2O_4$  (oder vielmehr  $HNO_3$  in der Nitrose) fast aufgebraucht. NO tritt hiernach fast vollständig in Reaktion, und zwar erfolgt die Absorption mit derselben Geschwindigkeit wie bei der in der ersten Versuchsserie erhaltenen Gasmischung. Besonders instruktiv sind die letzten Versuche der Serien I und III, die so geführt wurden, dafs in ihnen die Mischung fast gleiche empirische Zusammensetzung zeigte, und die übrigen Elemente (Absorptionsdauer) gleich gehalten wurden.

### III. Serie: Schwefelsäurerohr und $N_2O_4$ -Kügelchen.

No. der Versuche	Gase	Angewendet		in Nitrose ccm	Gefunden		
		frei ccm	als $N_2O_4$ ccm		frei ccm	$N_2O_3$ %	$N_2O_4$ %
1	Stickoxyd Verunreinig.	568.3 48.6	1009.2 —	1429.0 —	170.5 48.9	60.41	39.60
2	Stickoxyd Verunreinig.	382.7 153.4	580.7 —	867.2 —	17.8 205.0	69.04	30.97
3	Stickoxyd Verunreinig.	526.6	183.9 —	351.2 —	26.9 (+NO) 308.7	93.35	6.66
4	Stickoxyd Verunreinig.	527.1 —	555.5 —	780.7 —	25.4 5.0	73.91	26.11
5	Stickoxyd Verunreinig.	531.8 —	549.5 —	1039.2 —	27.8 2.0	92.07	7.94

Bemerkung. In den 3 ersten Versuchen wurde NO aus Cu und  $HNO_3$  bereitet, bei 4 und 5 dagegen nach dem Verfahren von EMICH, weshalb keine verunreinigende Gase aufgeführt und gefunden wurden.



Die Ergebnisse der Versuche lassen sich interpretieren wie folgt:

Die Gasmischung der Serie I (dampförmiges  $N_2O_3$ ?) ist in Bezug auf Schwefelsäure als Absorptionsmittel mit dem Gemische von Stickoxyd und Peroxyd identisch.

Diese Interpretation ist jedoch nur dann vollkommen zutreffend, wenn bewiesen wird, daß Stickoxyd mit dem Peroxyd in Gasform sich nicht verbindet. Dieses führte zur Prüfung der Versuche von HASENBACH (vgl. dieselben).

### Verdampfendes Salpetrigsäureanhydrid und überschüssiger Sauerstoff.

#### Verdampfendes $N_2O_3$ und überschüssiger Sauerstoff.

Schon die Resultate der Versuchsserie I, wobei der verwendete Sauerstoff quantitativ in dem Produkte der Reaktion, der Nitrose, aufgefunden wurde, machte die Annahme der Stabilität von  $N_2O_3$ -Dampf (?) einem Überschusse von Sauerstoff gegenüber zweifelhaft. Doch hatte man in den erwähnten Versuchen der I. Serie nicht mit Dämpfen der vorher bereiteten, charakteristischen blauen Flüssigkeit

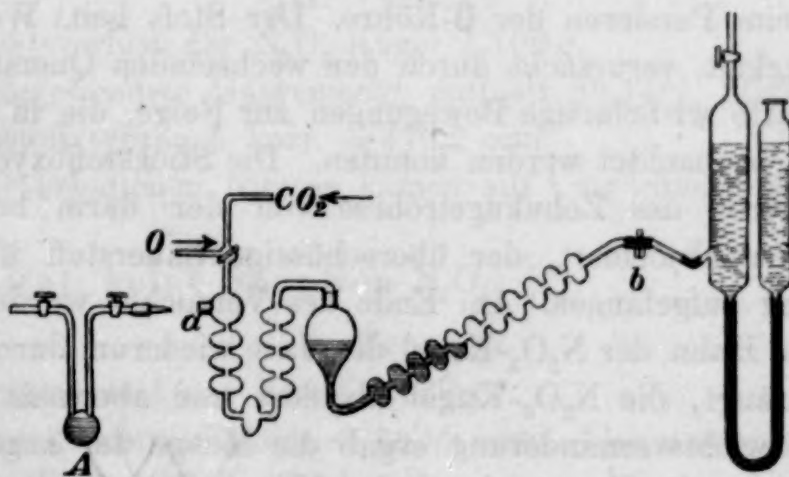


Fig. 6.

operiert; andererseits haftete den diesbezüglichen Versuchen von Prof. LUNGE (vgl. Einleitung) die Unsicherheit einer guten Mischung der gebrauchten Gase, sowie die einer vollständigen Absorption der Produkte in der Schwefelsäure an. Mit Rücksicht auf die eben erwähnten Mängel wurde der folgende Apparat (Fig. 6) konstruiert. Ein U-Rohr, einerseits durch einen Schliff mit einer Zehnkugelhöhre

(50 resp. 70 ccm Schwefelsäure enthaltend), andererseits durch die Bohrungen eines Dreiweghahnes mit Behältern für  $\text{CO}_2$  und Sauerstoff kommunizierend, war mit einer Reihe plattgedrückter Kugeln versehen. Die oberste derselben besaß einen seitlichen Schliff, in den der Zweig einer tubulierten Kugel eingepaßt werden konnte. Während nun in der Kugel flüssiges  $\text{N}_2\text{O}_3$  bereitet wurde (vgl. Bereitung der Ausgangsmaterialien), war dieser Tubulus mit einem Kork verspermt und wurde aus dem U-Rohr, sowie dem Zehnkugellohr durch Kohlensäure die Luft verdrängt. Nach der vollständigen Verdrängung der Luft (geprüft durch Auffangen einer Probe über Natronlauge) wurde das Ende *b* des Zehnkugellohres mit dem Stickstoffsammelapparat in Verbindung gebracht. Der Kork wurde (bei offenem  $\text{CO}_2$ -Hahn) rasch aus dem Tubulus *a* gezogen, und der Schliff der unterdessen gewogenen Kugel *A* (mit flüssiger  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) an dessen Stelle eingesetzt. Das Ende des Röhrchens ragte dabei fast bis zur gegenüberliegenden Seite der Kugel am U-Rohr (vgl. Fig. 6). Der kleine Hahn der  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Kugel wurde nun geöffnet, gleichzeitig mittels des Dreiweghahnes die U-Röhre mit dem Sauerstoffbehälter in Verbindung gesetzt und Quetschhahn *b* geöffnet. Das  $\text{N}_2\text{O}_3$  verflüchtigte sich bei gewöhnlicher Temperatur (event. durch Erhitzen mit der Hand) unter Sieden; man regulierte den Zutritt von Sauerstoff, und die Gase mischten sich sehr vollkommen beim Passieren der U-Röhre. Der Stofs beim Wechsel der Geschwindigkeit, verursacht durch den wechselnden Querschnitt der Leitung, hatte wirbelartige Bewegungen zur Folge, die in der ersten Kugel klar beobachtet werden konnten. Die Stickstoffoxyde wurden beim Passieren des Zehnkugellohres von der darin befindlichen Schwefelsäure absorbiert, der überschüssige Sauerstoff über KOH zur Messung aufgefangen. Am Ende des Versuches wurden bei geschlossenem Hahn der  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Kugel die Gase wiederum durch Kohlensäure verdrängt, die  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Kugel abgelöst und abermals gewogen.

Die Gewichtsverminderung ergab die Menge der angewendeten Stickstoffoxyde, die Untersuchung der Nitrose den Gesamtstickstoff; daraus bestimmte man die Zusammensetzung der gebrauchten Dämpfe. Die volle Untersuchung der Nitrose ihrerseits erlaubte Schlüsse auf die Zusammensetzung der resultierten Stickstoffoxyde zu ziehen. Sauerstoff wurde in ca. vierfacher Menge (im Vergleich zu einer solchen, die theoretisch eine volle Umwandlung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Peroxyd herbeiführen könnte) angewendet.

Es folgen nun die diesbezüglichen Daten:



## I. Versuch.

## Nitroseuntersuchung.

Gewicht der $N_2O_3$ -Kugel . . . . .	34.481 g	1) Nitrometer:	
Rückwägung . . . . .	33.653 g	3.98 ccm Nitrose entw.	41.95 ccm NO
Substanzverbrauch . . . . .	0.828 g	3.99 " " "	42.05 " "
Im Ganzen 50 ccm Nitrose (Schwefel-	Also		
säure) also 330.988 mg Stickstoff	← 1 ccm Nitrose . . . . .	6.61977 mg N.	
	2) Chamäleon (Titer = 4.12275):		
Das angewendete Gemenge enthielt	10 ccm Cham. 10.88		
$\frac{330.988 \times 100}{828} = 39.97\% \text{ N.}$	10 " " 10.83	} 10.877 ccm Nitrose.	
	10 " " 10.92		
(Dem $N_2O_3$ -Dampfe würde entsprechen	Auf 1 mg N kamen also		
ein Gehalt von 36.84 %)	$\frac{1}{6.61977} \times \frac{10}{10.877} \times 4.12275 = 0.5725 \text{ mg O.}$		
Sauerstoffverbrauch korr. 512 ccm.	Die resultirten Gase bestanden aus		
	99.49 % $N_2O_4$		
	0.51 % $N_2O_3$ (?)		

## II. Versuch.

Gewichtsverlust der Kugel 1.129 g.

Das angewendete Gemenge enthielt 38.38 % Stickstoff.

Sauerstoffverbrauch korr. = 439.2 ccm.

In der erhaltenen Nitrose kamen auf 1 mg Stickstoff 0.5592 mg Sauerstoff.

Resultat: keine Spur von  $N_2O_3$ .

## III. Versuch.

Gewichtsverlust der  $N_2O_3$ -Kugel 1.102 g.

Das angewendete Gasgemenge enthielt 38.14 % Stickstoff.

Sauerstoffverbrauch korr. = 416.2 ccm.

In der erhaltenen Nitrose kamen auf 1 mg Stickstoff 0.5593 mg Sauerstoff.

Resultat: keine Spur von  $N_2O_3$ .

## IV. Versuch.

Gewichtsverlust der Kugel 1.232 g.

Sauerstoffverbrauch korr. = 382.9 ccm. Das angewendete Gasgemenge enthielt 38.34 % Stickstoff.

In der erhaltenen Nitrose kamen auf 1 mg Stickstoff 0.5573 mg Sauerstoff.

Resultat: Keine Spur von  $N_2O_3$ .

Schlussfolgerung: Die aus flüssigem, trockenen Salpetrigsäureanhydrid aufsteigenden Dämpfe sind überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig in Peroxyd.

# HASENBACHsche Versuche.

## I. Teil.

Der Kern der HASENBACHschen Versuche<sup>1</sup> liegt, wie schon oben in der historischen Einleitung bereits erwähnt wurde, in den abweichenden Eigenschaften eines Gemenges von Peroxyd und Oxyd vor und nach dem Erwärmen. Gerade die Wärme sollte die Vereinigung der beiden Gase verursacht haben, da ohne Erwärmen das Kondensat fast ausschließlich aus Peroxyd, nach dem Passieren einer erhitzten Röhre jedoch eine dem  $N_2O_3$  entsprechende empirische Zusammensetzung zeigte. Das Resultat dieser im ganzen ohne genügende Sorgfalt ausgeführten Versuche läßt nur eine Interpretation zu, die sich dahin formulieren läßt, daß nicht dem schweren (trägen)  $N_2O_4$ -, wohl aber dem leichteren und dementsprechend beweglicheren und energischeren  $NO_2$ -Molekül die Fähigkeit, mit  $NO$  eine Verbindung einzugehen, zukomme. Die Erhitzung würde nach dieser Auffassung nur die Spaltung von  $N_2O_4$  in  $NO_2$  herbeiführen, und auf diese Weise eine Vereinigung mit  $NO$  ermöglichen. Bevor wir uns der Prüfung des eben ausgesprochenen Satzes zuwenden, soll hier noch in einigen Worten eine andere, auf den ersten Blick möglich erscheinende Erklärungsweise der HASENBACHschen Versuchsergebnisse angegeben und diskutiert werden. Dieselbe würde beruhen auf dem von einigen Forschern bemerkten Vermögen der Dissoziationsprodukte, bei einer Temperatur weit oberhalb derjenigen des vollständigen Zerfalles, wiederum eine Verbindung einzugehen. Die diesbezüglichen Erscheinungen, zum erstenmale von DITTE<sup>2</sup> bemerkt, und von TROOST u. HAUTEFEUILLE<sup>3</sup> bestätigt, wurden jedoch nur bei äußerst hohen Temperaturen beobachtet und sind überhaupt noch nicht fest begründet.<sup>4</sup> Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt WINDISCH<sup>5</sup> an, daß bei sehr hohen Temperaturen ein sehr kleiner Teil der Verbindungen in Atome aufgelöst sein könnte, die beim momentanen Abkühlen eine Verbindung eingehen könnten. Jedenfalls sind für derartige Erscheinungen, die auch im günstigsten Falle nur auf einen kleinen Bruchteil der Masse sich erstrecken, die Bedingungen einer sehr

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 4, 1.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 74, 980.

<sup>3</sup> " " (1877) 84, 946.

<sup>4</sup> NERNST, *Theor. Chem.*, 523.

<sup>5</sup> *Molekulargewichtsbestimmungen*, 319.



hohen Temperatur und einer plötzlichen Abkühlung unentbehrlich. Bei der HASENBACHSchen Versuchsanordnung waren dieselben nicht erfüllt, und die resultierten Kondensate waren grundverschieden.

Die zweite Interpretation der HASENBACHSchen Resultate, wonach der Wärme eine Spaltung der Dämpfe in einzelne Atome zukommen sollte, fällt somit weg, und es bleibt nur noch die Prüfung der ersten übrig.

Diese geschah, indem man die Volum- (resp. Druck-)änderungen beim Vermischen des NO und des Peroxyds beobachtete. Die Temperatur brauchte nicht zu hoch gesteigert zu werden, da bei 100° C. (Temperatur des siedenden Wassers) der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{NO}_2$  ein nahezu vollständiger ist.

Die Versuche wurden folgendermaßen geleitet (Fig. 7): Zwei Kugeln, jede von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt, waren durch eine in dem mittleren gemeinsamen Rohransatze ( $d$ , ca. 5 cm weit) angebrachte, sehr dünne Glasscheidewand von einander getrennt. Außer den Halsröhren von ca. 7 mm Durchmesser besaßen die Kugeln unmittelbar bei der Scheidewand zwei kapillare Ansatzröhrchen. Am Anfange des Versuches wurde in eine der Kugeln durch das Halsrohr eine größere Glasperle gebracht, die Halsröhren nun verjüngt und gebogen (vgl. Fig. 7).

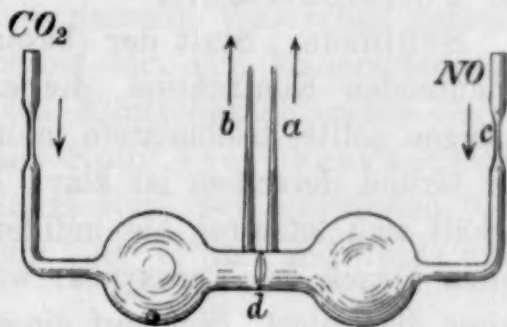


Fig. 7.

Die eine Kugel wurde durch Verdrängung der Luft mit NO gefüllt, aus der anderen wurde vorläufig die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und wurden die Enden der Kapillaransätze  $a$  und  $b$ , sowie das Halsrohr der NO-Kugel bei  $c$  abgeschmolzen. Mit dem Kautschuk der  $\text{CO}_2$ -Kugel wurde dicht (Glas an Glas) eine kleinere mit flüssigem Peroxyd gefüllte Kugel verbunden, und die  $\text{CO}_2$  aus dem geöffneten Kapillaransatz  $b$  durch Dämpfe des siedenden Peroxyds verjagt. Es folgte ein Zuschmelzen der beiden Röhren der  $\text{CO}_2$ - (Peroxyd-)Kugel, und nach Ausgleich der Temperatur ein Aufheben des Druckes. (Die Kapillare wurde dabei geöffnet und wieder zugelötet — wiederum Ausgleich, Öffnen und Zuschmelzen.)

Die Scheidewand wurde nun mittels der Glasperle zertrümmert, und die Gase mischten sich. Nachdem wiederum ein Temperatúrausgleich stattgefunden (Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde), wurde durch Abbrechen des

kapillaren Endes im Inneren eines dickwandigen Kautschukschlauches eine Verbindung des Apparates mit einem Petroleummanometer (dessen langer anliegender Schenkel mit  $\text{CO}_2$  gefüllt war) hergestellt.

### I. Versuch.

- 1) Temperatur vor der Mischung von NO mit Peroxyd +  $27.3^\circ\text{C}$ .
- 2) Temperatur nach stattgefundenem Mischen der Gase, beim Verbinden mit dem Manometer +  $27.35^\circ\text{C}$ .

Resultat: Eine Volumenvergrößerung entsprechend 1 cm der Petroleumsäule.

### II. Versuch.

Temperatur des siedenden Wassers.

Resultat: Volumenvergrößerung entsprechend 1.2 cm der Petroleumsäule.

Schlüsse. Statt der (besonders im zweiten Falle) erwarteten bedeutenden Kontraktion, die eine Vereinigung von NO und  $\text{NO}_2$  anzeigen sollte, beobachtete man eine kleine Volumenvergrößerung. Der Grund derselben ist klar: Beim Mischen von Peroxyd mit NO verhält sich letzteres als indifferentes Gas und erniedrigt den partiellen Druck des Peroxydes, welches nun unter diesen Umständen weiter dissoziiert. Sich auf diesen Indifferentismus stützend, ist der folgende Versuch ausgeführt worden:

### III. Versuch.

Ein aus Jenaer Normalglas gefertigtes Rohr, 35 mm weit und ca. 50 cm lang, wurde mit einer Mischung von NO und Peroxyd gefüllt (zuerst ein zugelötetes Kügelchen mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  ins Rohr gebracht, die Röhre auf beiden Seiten zu Kapillaren ausgezogen, die Luft durch NO verdrängt, das Rohr beiderseits zugelötet, das  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Kügelchen zertrümmert und nach der Mischung der überflüssige Druck entfernt). Der Ausgleich geschah in einem Wasserbade von  $21.48^\circ\text{C}$ . Darauf wurde die Röhre auf  $-21^\circ\text{C}$ . abgekühlt; es sammelte sich nach  $\frac{1}{2}$  Stunde eine blaue Flüssigkeit auf dem Boden, die beim Herausnehmen des Rohres aus der Kältemischung ins Sieden kam. Das Wasserbad, in welchem das Rohr zum Ausgleich der Temperatur kam, zeigte beim Verbinden der Röhre mit dem Manometer die Temperatur  $21.42^\circ\text{C}$ .

Resultat: Eine Kontraktion entsprechend 3 mm Naphtasäule.



Der Vorgang war hier der folgende:

Vor dem Abkühlen hatten wir ein Gemisch von NO und Peroxyd (nach Versuch I verbinden sich diese Gase nicht bei der erwähnten Temperatur). Beim Abkühlen entstand  $N_2O_3$ , das auf die frühere Temperatur gebracht verdampfte, und da am Ende des Versuches keine Kontraktion nachzuweisen war, so nahmen diese Dämpfe genau das Volumen der früheren Mischung ein, was unmittelbar auf einen Zerfall beim Verdampfen hinzuweisen scheint, — (dafs die Flüssigkeit fast genau die Zusammensetzung  $N_2O_3$  hatte, ist weiter unten erwiesen.)

#### IV. Versuch.

Dasselbe Rohr wurde mit  $N_2O_3$ -Dampf (nach STREIFF bereitet) gefüllt, im Wasserbade nach  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $18.95^\circ C$ . zugeschmolzen, 17 Minuten lang in einen Behälter mit kochendem Wasser untergetaucht, und nach dem Abkühlen in dasselbe Wasserbad gebracht. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde die Verbindung mit dem Manometer durch Abbrechen der Spitze innerhalb des Kautschukschlauches erzeugt (Temperatur  $18.93^\circ C$ ), wobei keine Spur von Druckänderung wahrgenommen wurde. (Die Röhre war, der elastischen Nachwirkung halber, vor dem Versuch auf  $100^\circ$  erhitzt und wurde direkt nach dem Abkühlen verwendet.)

Wenn der teilweise Zerfall des Salpetrigsäureanhydrids durch die Wärme begünstigt würde, so hätte man (da eine Rückvereinigung nach Versuch II ausgeschlossen war) jedenfalls eine Druckerhöhung wahrnehmen müssen.

Schlüsse. Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur findet eine Vereinigung von NO und  $NO_2$ , widersprechend den Angaben von HASENBACH, nicht statt, oder dieselbe ist so gering, dafs die dissoziierende Wirkung des Stickoxyds auf Peroxyd überwiegt. (Der Grad der Dissoziation hängt vom Drucke nur wenig ab; vgl. die Formel von GIBBS, bei der Dampfdichtebestimmung von  $N_2O_3$ , wo der Druck nur als  $\log_{10} p$  in die Funktion tritt.)

Auch der zweite Teil der HASENBACHSchen Resultate mußte dementsprechend einer Prüfung unterzogen werden, nämlich das Auflösungs- oder Verbindungsvermögen von flüssigem Peroxyd für Stickoxyd, da diese Untersuchung auch Aufschluß geben konnte in Bezug auf den erwähnten Versuch III. Eine gröfsere Druckabnahme würde man in demselben nur dann erwarten können, wenn die kondensierte Flüssigkeit viel  $N_2O_3$  enthalten hätte.

**Löslichkeit (Verbindung)  
des Stickoxydes in flüssigem Peroxyd ( $N_2O_4$ ).**

(HASENBACHSche Versuche II. Teil.)

**Löslichkeit von NO in  $N_2O_4$ .**

Es dürfte sonderbar erscheinen, daß diese Frage noch einmal vorgenommen werden mußte, nachdem darüber Angaben von verschiedener Seite gemacht worden sind; bei näherer Betrachtung erweisen sich jedoch die Versuchsanordnungen der Autoren als mangelhaft. HASENBACH giebt zwar an, daß ein Gemisch von NO und Peroxyd ohne vorhergehendes Erhitzen beim Abkühlen fast reines  $N_2O_4$  gebe, daß also das sich kondensierende Peroxyd fast kein NO absorbiere, doch kann man sich von der Zusammensetzung seines Gasgemisches keine Vorstellung machen (er leitet einfach NO-Gas durch ein Gefäß mit flüssigem Peroxyd). RAMSAY in seinem letzten Aufsatze „Nitrogen Trioxide and Peroxide“<sup>1</sup> 1890 spricht von geringer Löslichkeit des NO in  $N_2O_4$ . „Die Methode der Bereitung vom Trioxyd ( $N_2O_3$ ) bestand im Durchleiten von trockenem NO-Gas durch ein abgewogenes Quantum von  $N_2O_4$ , das in einem gekühlten U-Rohre enthalten war, bis die Färbung dunkelblau wurde. Das U-Rohr wurde dann zugelötet und gewogen — aus dem Gewichtszuwachs berechnete man den Gehalt von  $N_2O_3$  in der Lösung“ (S. 596). 22.591 g  $N_2O_4$  absorbieren nach dieser Berechnung 0.3092 g Stickoxydgas, äquivalent einem  $N_2O_3$ -Gehalt von 3.542% (in Bezug auf  $N_2O_4$ ). „Es ist nicht leicht bei  $-20^\circ$  mehr NO von  $N_2O_4$  absorbieren zu lassen, ohne Erhöhung des Druckes“ (S. 597). Hierbei hat RAMSAY völlig außer acht gelassen, daß das durchgeleitete NO sich nicht nur in dem  $N_2O_4$  lösen, sondern auch einen beträchtlichen Teil des  $N_2O_4$  mechanisch mit fortreißen, resp. zur Verdampfung bringen wird. Der Gewichtszuwachs wird somit nur die Differenz zwischen dem Gewichte des aufgenommenen Stickoxydgases und der fortgerissenen Menge des Peroxyds anzeigen, und die Flüssigkeit mußte demnach wahrscheinlich viel mehr  $N_2O_3$  enthalten als RAMSAY es angiebt. In der That zeigen die unten angeführten Versuche, daß es leicht ist, statt des angeblichen Maximums von 3% die Flüssigkeit auf 73, 80 und 98.1%  $N_2O_3$  zu bringen.

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc. 57, 590.



Ein U förmiges äußerst dünnes Kapillarröhrchen (Fig. 8) besaß an einer Seite zwei dünnwandige Kügelchen ( $d = 7 \text{ mm}$ ). Das untere wurde mit flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  gefüllt, das Röhrchen in eine Kältemischung gebracht, und durch die Flüssigkeit ein NO-Strom geleitet. Nach 7 Minuten wurden beide kapillaren Enden abgeschmolzen und in eine DRECHSELSche Waschflasche (Fig. 9) gebracht, an deren mittleres Rohr ein Tropftrichter angelötet wurde. Nach dem sorgfältigen Verschluss wurde aus dem Apparate die Luft (durch den Trichter zum Ableitungsrohr hinaus) durch Kohlensäure verdrängt, und nachdem man sich von der Vollständigkeit des Verdrängens überzeugt hatte, das ausgezogene Ableitungsrohr zugelötet. Der Trichter wurde jetzt mit dem Vakuum verbunden, die  $\text{CO}_2$  im Apparate verdünnt, der Hahn des Trichters zugeschlossen, und das innere mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  fast vollständig gefüllte Kugelröhrchen zertrümmert, wobei die Flüssigkeit äußerst rasch verdampfte. Der Trichter wurde nun mit Schwefelsäure gefüllt, der Hahn geöffnet und die Schwefelsäure in den Apparat eindringen gelassen.

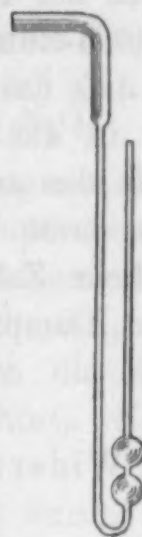


Fig. 8.



Fig. 9.

Die auf diese Weise erhaltene Nitrose wurde wie gewöhnlich analysiert (durch Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes und des Sauerstoffverbrauches).

#### I. Versuch.

1. Chamäleon: 8 ccm Cham. — 11.35 ccm Nitrose (Titer 4.12275).  
                   5 „ „ — 7.15 „ „
2. Nitrometer: 2.97 Nitrose entwickelten 12.3 ccm NO-Gas.  
                   3.60 „ „ 14.5 „ „

1 mg N erfordert mithin zur Oxydation bis  $\text{HNO}_3$  1.1296 mg O, die Flüssigkeit enthielt also

$$98.31 \% \text{ N}_2\text{O}_3.$$

#### II. Versuch.

1. Chamäleon 8 ccm  $\left\{ \begin{array}{l} 2.44 \text{ ccm Nitrose} \\ 2.43 \text{ „ „} \\ 2.44 \text{ „ „} \end{array} \right.$
2. Nitrometerversuche: 3 ccm Nitrose — 65.6 ccm NO  
                                   2 „ „ — 43.8 „ „

1 mg N erforderte zur Oxydation 0.9349 mg Sauerstoff; die Flüssigkeit im Kugelröhrchen zeigte den Gehalt von  
72.91 %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Der Unterschied der beiden Zahlen ist der Versuchsanordnung zuzuschreiben. Die U-Röhrchen waren nämlich miteinander in der Weise verbunden, daß das NO nach dem Passieren des ersten Absorptionsröhrchens in das zweite kam, wobei der Gasstrom auch  $\text{N}_2\text{O}_4$  vom ersten in das zweite fortrifs (in Dampfform); nach 7 Minuten war nur das erste Kügelchen mit NO gesättigt, das zweite noch nicht. Ähnliche Zahlen (75.98 % und 87.36 %) findet man in dem Abschnitte „Dampfdichtebestimmung“.

### Schlüsse:

1. NO ist im Widerspruch gegen RAMSAY sehr gut löslich in  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

2. HÄSENBACHSche Versuche sind vollständig, auch in der zweiten Hälfte, widerlegt, da ein Gemenge von Peroxyd und Oxyd beim Kondensieren nicht zu unterscheiden wäre von dampfförmigem  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wenn dasselbe als existenzfähig vorausgesetzt wird.

3. Die DULONGSche Auffassung der blauen Flüssigkeit, als Auflösung von NO in  $\text{N}_2\text{O}_4$ , würde außer den bereits erwähnten (siehe histor. Teil) Bedenken keine Erklärung der gerade in Molekularverhältnissen stattfindenden Absorption geben — deshalb muß in der Flüssigkeit ein wohl charakterisiertes chemisches Individuum,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , vorhanden sein.

Außerdem wurde die Bemerkung gemacht, daß die Flüssigkeit im zugelöteten Kügelchen I, die beim Herausziehen aus der Kältemischung eine rein blaue Färbung besaß, bei der Zimmertemperatur ganz deutlich grün gefärbt war.

Da nun im Kügelchen I reines  $\text{N}_2\text{O}_3$  (also keine  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) vorhanden war, und der Farbenwechsel nur von  $\text{NO}_2$  herrühren konnte, so ist anzunehmen, daß bei gewöhnlicher Temperatur (also oberhalb des Siedepunktes von  $\text{N}_2\text{O}_3$ ), auch unter Druck, das flüssige  $\text{N}_2\text{O}_3$  schon teilweise zersetzt ist, die Spaltung also schon im flüssigen Zustande anfängt.



# **Dampfdichtebestimmung des verdampfenden Stickstofftrioxydes** (auch Bereitung von Anhydrid).

## **Dampfdichtebestimmung des $N_2O_3$ .**

### **I. Bereitung des $N_2O_3$ .**

Der in diesem Falle gebrauchte Apparat (Fig. 10) unterschied sich von dem in vorigem Abschnitt beschriebenen durch eine bedeutendere Länge der Kapillaren (11—12 cm) (was eine viel vollständigere Kühlung ermöglichte), durch ein besonders geformtes gasaufnehmendes Mundstück, und durch die Anzahl der Kugeln (3 an Stelle von 2 des vorigen Abschnittes).  $N_2O_3$  wurde nun folgendermaßen bereitet:

In eine Kältemischung (Eis + NaCl) wurde ein mit Alkohol gefülltes Probierröhr gebracht. Ein gewogene Kuglröhrchen wurde in das Probierröhr eingesenkt und bei a und b mit trockenem Sauerstoff — resp. NO-Strom verbunden (vgl. Ber. der Ausgangsmaterialien). Das Thermometer, ins Probierröhr getaucht, zeigte  $-21^\circ C$ . Die Gaszufuhr wurde so reguliert, daß anfangs ein vorwiegend aus Peroxyd bestehendes Kondensat sich in den Kügelchen ansammelte. Dann stellte man den Sauerstoffstrom ab, und liefs ca. 5 Minuten lang NO-Gas sich durch die Flüssigkeit durcharbeiten. Länger liefs man es nicht geschehen, da sonst zu viel Kondensat verdampfen würde. Die dünnen Kapillaren wurden, ohne das Röhrchen dem Probierröhr zu entziehen, mit einem Lötrohr rasch zugeschmolzen. Die Flüssigkeit füllte gewöhnlich das ganze untere, und die Hälfte des mittleren Kügelchens aus. Man wog das so zubereitete Röhrchen, sowie die abgeschmolzenen Capillarstücke, und erhielt auf diese Weise das Gewicht der Substanz; dasselbe wurde, wie gewöhnlich, auf den leeren Raum reduziert.

Bei der Analyse wurde die Bestimmung des Stickstoffgehaltes mit dem Nitrometer ausgeführt, wobei die Nitrose aus einer Kugelhahnpipette von LUNGE (die als Wägbürette diente) in das Nitrometer gebracht wurde.

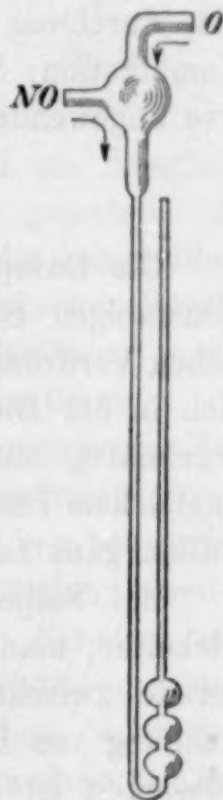


Fig. 10.

### I. Versuch.

1. Gewicht der Flüssigkeit im Kugelröhrchen reduziert auf den leeren Raum  $-0.63714$  g.

2. Die ganze erhaltene Nitrose würde  $356.2$  ccm NO-Gas bei normalen Umständen ( $0^{\circ}$  und  $760$  mm) im Nitrometer entwickeln.

Daraus berechnet sich der Stickstoffgehalt der Flüssigkeit auf

$35.06\%$  N,

was einer Zusammensetzung derselben von

$72.23\%$   $N_2O_3$  und  $27.77\%$   $N_2O_4$

entspricht.

### II. Versuch.

Gewicht der Substanz  $0.60784$  g

Stickstoffgehalt  $36.03\%$  N.

Zusammensetzung  $83.36\%$   $N_2O_3$  und  $16.64\%$   $N_2O_4$ ,

also durchweg dasselbe Resultat wie im vorigen Abschnitt, wo die Kombination: Stickstoffgehalt und Sauerstoffverbrauch für die Analyse angewendet wurde.

### II. Dampfdichtebestimmung.

Die Dampfdichtebestimmung bietet bei Dämpfen der dissociationsfähigen Substanzen eine große Schwierigkeit. Die gewöhnlichen Verdrängungsverfahren eignen sich dazu nicht, da die Dämpfe sich in der Birne mit dem zu verdrängenden Gase (Luft,  $CO_2$ ) unregelmäßig mischen. Es entstehen auf diese Weisen Schichten mit ungleichem Dissociationsgrade und die Bestimmungen fallen in diesen Fällen ganz falsch aus.

Bei Salpetrigsäureanhydrid sind die Verhältnisse noch verwickelter; man hat es hier mit einem Körper zu thun, dessen Dichte gerade zwischen denen der Spaltungskomponenten liegt; die Anwendung von Luft und Quecksilber als Verdrängungs- resp. Sperrflüssigkeit ist gänzlich ausgeschlossen; außerdem muß bei jedem Versuche noch die Zusammensetzung der untersuchten Substanz vorgenommen werden, da man die Konstanz der Zusammensetzung nicht von vornherein zu garantieren vermag. Die Bestimmung selbst wurde folgendermaßen ausgeführt:

An den Boden eines starkwandigen Rundkolbens war ein kapillarer Dreiweghahn angelötet, von dessen zwei anderen freien Schenkeln der eine nach unten gebogen war (vgl. die Abbildung Fig. 11).



Ein zugeschmolzenes Kugelhöhrchen, wie oben unter I beschrieben, mit einem bestimmten Gewicht des flüssigen Salpetrigsäureanhydrides, wurde durch den Hals in das Innere des Kolbens gebracht, der Hals alsdann an einer Gebläselampe zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen, die Luft aus dem Apparate durch trockene  $\text{CO}_2$  verdrängt und die Kapillare zugeschmolzen. In dem Kolben wurde nun mit einer GEISSLERSchen Quecksilberluftpumpe ein vollständiges Vakuum hergestellt, der Hahn geschlossen, das Kugelhöhrchen im Inneren zertrümmert, ca. eine Stunde im Wasserbad stehen gelassen, und dann mit einer etwas  $\text{CO}_2$  enthaltenden HEMPELSchen Bürette (mit Quecksilberfüllung) in Verbindung gebracht. (Die Kohlensäure in der Bürette wurde vor der Kommunikation auf einen nahe zu erwartenden Verdünnungsgrad gebracht; die annähernde Berechnung wurde in der Voraussetzung der Spaltung des  $\text{N}_2\text{O}_3$  ausgeführt.)



Fig. 11.

Nach der Herstellung der Kommunikation fand ein Ausgleich des Druckes statt (ca. 1 ccm Dampf in die Bürette getreten). Es wurde mit einem Kathetometer die Niveaudifferenz der Quecksilbersäulen in beiden kommunizierenden Röhren der HEMPELSchen Bürette ermittelt — also auch der Druck im Innern des Kolbens (= der Differenz des Barometers und der Niveaudifferenz) bestimmt.

Das Innere der nach unten gebogenen Kapillare wurde (zur Vermeidung des schädlichen Raumes) mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt (es wurde dabei eine salpetersäurehaltige Nitrose von bekanntem Stickstoffgehalt verwendet, und zwar aus zwei Gründen: erstens wenn beim Zerbrechen des Kügelchens sich mehr  $\text{NO}$ -Gas entwickeln würde als der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_3$  entspricht, so konnte der Überschuss davon leicht der Absorption entgehen, wenn man reine Schwefelsäure zur Absorption verwendet hätte; zweitens war man bei der Analyse mit dem Nitrometer bei dieser Arbeitsweise vollständig frei von dem Einflusse der Löslichkeit des Stickoxydes in der Schwefelsäure) und letztere alsdann in den Kolben eindringen gelassen. Nach vollendeter Absorption (was eine Stunde beanspruchte) liefs man Luft eintreten, wog den Kolben mit der Nitrose, sprengte den Hals ab und untersuchte die gewonnene Nitrose auf den Gesamtstickstoffgehalt, was Aufschluss über die Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeit ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) geben sollte. Zu allerletzt wurde der

Kolben erstens leer, zweitens mit luftfreiem Wasser von der Zimmertemperatur gefüllt und gewogen; damit war das Gewicht der Nitrose und das Volumen des Kolbens bestimmt. Der aus den betreffenden Zahlen für die Dampfdichte gefundene Wert wurde mit dem theoretisch, in der Voraussetzung einer vollständigen Spaltung der verdampfenden Substanz in Stickoxyd und Peroxyd, berechneten verglichen. Die Zahlenergebnisse des Versuches sollen nun, sowie die Berechnungsweise vorgeführt werden.

Beobachtete Zahlenwerte:

Gewicht der verwendeten Substanz — 0.6070 g (im leeren Raum).

Barometer (korr. auf 0°) 716.7 mm.

Temperatur des Wasserbades 17.45° C.

Kathetometerdifferenz (korr. auf 0°) — 414.2 mm.

Gewicht der erhaltenen Nitrose 53.50 g.

Volumen des Gefäßes 662 ccm.

Untersuchung der erhaltenen Nitrose:

1.9825 g Nitrose bei 710.5 mm Dr. u. 16° C. entn. 21.1 ccm NO.

3.5545 g „ „ „ „ „ „ 37.7 „

Die ganze erhaltene Nitrose würde also bei 0° u. 760 „ 501.6 ccm Stickoxydgas liefern.

Die verwendete Nitrose betrug dem Gewicht nach 53.50 — 0.607  
= 52.893 g.

Die Untersuchung zeigte, daß

3.2048 g der verwendeten Nitrose (bei 0° u. 760) — 9.74 ccm NO

4.7335 g „ „ „ „ 14.25 „

lieferten, somit würde das ganze Quantum der angewendeten Nitrose . . . . . 159.9 „

liefern. Hinzugekommen waren somit 341.7 ccm NO-Gas oder die verwendete Mischung (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) besaß

$$\frac{341.7 \times 0.627 \times 100}{0.607} = 35.3\% \text{ N,}$$

die Zusammensetzung derselben berechnet sich somit zu:

$$\left\{ \begin{array}{l} 75.98\% \text{ N}_2\text{O}_3 \\ 24.02\% \text{ Peroxyd (NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4). \end{array} \right.$$

Berechnung der Dampfdichte unter Voraussetzung des Zerfalles des verdampfenden N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NO und Peroxyd.

Wenn N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich beim Verdampfen in obige Komponenten spaltet, so würden die 75.98% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der angewendeten Flüssigkeit



$$\frac{75.98 \times 45.93}{75.9} = 45.975\%$$

Peroxyd liefern (da 75.9 Gewichtsteile  $N_2O_3$  — 45.93 Gewichtsteilen Peroxyd entsprechen), somit hätte man nach der Verdampfung im ganzen ein Gasgemenge von

$$\begin{aligned} &69.995\% \text{ Peroxyd und } 30.005\% \text{ Stickoxydgas} \\ \text{oder in Gramm} &0.4248 \text{ g} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 0.1820 \text{ g} \quad \text{,,} \\ &= (135.5 \text{ ccm NO})_{0^\circ}^{760 \text{ mm}} \end{aligned}$$

Im Kolben würde der beobachtete Druck = 302.5 mm sich nach dem HENRY-DALTONSchen Gesetz verteilen in

$$p_{NO} + p_{\text{peroxyd}} = 302.5 \text{ mm},$$

wo mit  $p_{NO}$  und  $p_{\text{peroxyd}}$  — die Partialdrucke der bezeichneten Komponenten benannt sind.

$p_{NO}$  — der Druck, den die oben berechneten 0.1820 g Stickoxyd bei  $17.45^\circ C$  und Erfüllung des Ballons von 662 ccm entwickeln sollten — wäre gleich

$$p_{NO} = 760 \frac{135.5 \left(1 + \frac{17.45}{273}\right)}{662} = 164.91 \text{ mm.}$$

$$p_{\text{peroxyd}} \text{ somit} = 302.5 - 164.9 = 137.6 \text{ mm.}$$

Berechnen wir nun die Dichte des Peroxyds bei  $17.45^\circ$  und 137.6 mm Druck nach der GIBBSschen Formel

$$\log_{10} \frac{1.589 (D - 1.589)}{(3.178 - D)^2} = \frac{3118.6}{t_c + 273} + \log_{10} p - 12.451,$$

wo  $D$  die Dampfdichte in Bezug auf Luft = 1

$t_c$  — die Temperatur in Celsiusgraden also 17.45

$p = p_{\text{peroxyd}}$  — der Partialdruck des Peroxydes = 137.6 mm bedeuten. Diese Werte eingesetzt erhalten wir

$$D = 3.178 + \frac{1.589}{2 \times 2.616} - \sqrt{\left(3.178 + \frac{1.589}{2 \times 2.616}\right)^2 - \frac{(1.589)^2}{2.616} - (3.178)^2}$$

oder  $D = 2.456$  und in Bezug auf Wasserstoff  $D = 35.47$ , demzufolge die Gesamtdichte des Gemisches

$$D = \frac{69.995 \times 35.47 + 30.005 \times 14.98}{100} = 29.3.$$

Die beobachtete Dichte berechnet sich zu

$$D_1 = \frac{0.607 \times 290.45 \times 760}{0.00008952 \times 273 \times 302.5 \times 662} = 27.4,$$

wo: 0.607 das Gewicht der Substanz, 0.00008952 — Gewicht eines Kubikcentimeters  $H$  bei  $0^\circ$  u. 760 mm Druck, 302.5 der Gesamt-

druck im Kolben und 662 in Kubikcentimetern ausgedrücktes Volumen desselben bedeuten.

Bei der Voraussetzung, daß kein  $N_2O_3$  sich spaltet, bekommen wir (da die Dichte von  $N_2O_3 = 38$  ist [ $H=1$ ]) für den Partialdruck von  $N_2O_3$  — 165.1 mm, also für denjenigen des Peroxyds — 137.4; die Dampfdichte müßte in diesem Falle

$$D_2r = \frac{0.1458 \times 35.47 + 0.4612 \times 38}{0.607} = 37.4 \text{ sein.}$$

Der beobachtete Wert schließt sich also an den vorherberechneten mit derselben Annäherung wie in den Versuchen von RAMSAY und CUNDALL und TUDOR CUNDALL (vgl. hist. Einleitung) an. Der Hauptgrund der Abweichungen wird den GIBBSschen Konstanten zuzuschreiben sein, da die berechneten Werte für die Dampfdichte von Peroxyd stets höher gefunden werden, als die beobachteten.<sup>1</sup> Sie wurden aus den Versuchen von TROOST und Ste. CLAIRE DEVILLE für ein Temperaturintervall zwischen 27 und 154° C. bestimmt, und obgleich E. und L. NATANSON<sup>2</sup> die Unterschiede im allgemeinen als nicht groß bezeichnen, so sind sie dennoch regelmäßig positiv von 101 mm Druck angefangen, und nehmen mit wachsendem Drucke zu. Die bez. Arbeiten haben auch leider den Nachteil, daß man keine Garantie der Reinheit des verwendeten Peroxyds hat, da dasselbe aus getrocknetem Bleinitrat bereitet wurde und man auf diesem Wege immer zu einem  $N_2O_5$  haltigen Produkte kommt (wahrscheinlich von letzten Resten von Wasser herrührend).

Nach A. J. SWART<sup>3</sup> ist in den Konstanten der Wert der inneren Umwandlungswärme von 46 kg  $N_2O_4$  in  $NO_2$  einbegriffen enthalten, der natürlich mit der Temperatur wechseln wird. Wie dem auch sei, kann man das Resultat der Dampfdichtebestimmung dahin deuten, daß beim Verdampfen ein vollständiger, oder ein nahezu vollständiger Zerfall des  $N_2O_3$ -Moleküls in NO und Peroxyd stattfindet.

#### Zusammenstellung der Ergebnisse.

1.  $NO_2$  und NO verbinden sich gar nicht, oder nur in einem sehr geringen Maße zwischen den Temperaturen +27.3° und 100° C.
2. NO und Peroxyd ( $N_2O_4$ ) verbinden sich bei -21° C. so gut wie quantitativ (98.3%) zu einem chemischen Individuum,

<sup>1</sup> Vergl. GIBBS, *Chem. News* 40, 234.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 24, 464—465.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 7, 125.



dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter der erwähnten Temperatur bei gewöhnlichem Drucke, die Zersetzung fängt dagegen schon in flüssigem Zustande über der Temperatur von  $-21^{\circ}$  C. an.

3. Produkte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges NO-Gas (wobei sich gasförmiges  $N_2O_3$  bilden sollte) verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemisch von NO und Peroxyd.
4. Dämpfe des flüssigen  $N_2O_3$  sind der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig zu Peroxyd.
5. Der Dampf vom flüssigen  $N_2O_3$  nimmt dasselbe Volumen ein wie das Gemisch von NO und Peroxyd, aus dem es entstanden. (HASENBACHSche Versuche 3 und Dampfdichtebestimmung.)

#### Schluss.

In der Kürze die Ergebnisse zusammenfassend, würde man zu folgendem Satze kommen.

Das Salpetrigsäureanhydrid bildet sich leicht unter  $-21^{\circ}$  C. (bei gewöhnlichem Drucke) aus Peroxyd und Stickoxyd und stellt eine rein indigoblaue Flüssigkeit vor. Es ist beständig bei obiger Temperatur, bei Erhöhung derselben beginnt auch unter Druck der Zerfall, der beim Übergang in Dampfform vollständig oder nahezu beendet ist. Die Eigenschaften des dabei resultierenden Komponentengemisches sind in Bezug auf eine dritte Substanz mit denjenigen, die dampfförmiges  $N_2O_3$  besitzen würde, vollkommen identisch.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1894.

# Beiträge zur Chemie des Cers.

Von

L. M. DENNIS und W. H. MAGEE.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

## 1. Trennung der Cererde von den anderen Erden.

Das Ausgangsmaterial, aus dem die Cererde gewonnen wurde, war eine beträchtliche Menge von Allanit aus Amelia County, Virginia, welche uns durch Herrn Professor W. G. BROWN mit großer Freundlichkeit zur Verfügung gestellt worden war.

1924 g dieses fein gepulverten Allanits wurden in großen Porzellanschalen mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, bis die überstehende Flüssigkeit dunkelbraun ward. Nachdem man diese syrupartige Flüssigkeit erkalten gelassen und abgegossen hatte, wurde das rückständige Mineral abermals in gleicher Weise behandelt, bis es grauweiß ward, wozu in der Regel eine dreimalige je etwa zehnstündige Behandlung genügte. Hierauf befeuchtete man einen Teil des Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzte, bis alle Säure verjagt war. Der weiße Rückstand wurde in einzelnen kleinen Portionen in Eiswasser geschüttet, worauf die filtrierte Lösung mit Oxalsäure versetzt ward. Das Ausbleiben eines Niederschlages erwies, daß die Behandlung mit Salzsäure alle seltenen Erden entfernt hatte.

Die Lösung der mit Eisen-, Aluminium- und Calcium- etc. Chlorid gemischten seltenen Erdchloride wurde verdünnt und filtriert; einen Teil dieses Filtrates behandelte man 24 Stunden lang bei 70° mit Schwefelwasserstoff, ohne daß ein Niederschlag auftrat. Nach Fortkochen des Schwefelwasserstoffes und Abfiltrieren des Schwefels vereinigte man das Filtrat mit der ursprünglichen Lösung, oxydierte mit Salpetersäure und fügte eine konzentrierte Lösung von Oxalsäure im Überschufs hinzu. Nach dem Absitzen des rötlichweißen Niederschlages der seltenen Erdoxalate wurden dieselben durch Dekantation mit heißem Wasser gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit farblos war, dann in großen Schalen mit 1% iger Salzsäure bis zur völligen Entfernung des Eisens digeriert, getrocknet

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von HERMANN MORAHT.



und im Schmelzofen geglüht. — Die rückständigen rötlich-braunen Oxyde wogen 410 g, eine Ausbeute von über 21 %.

Nunmehr löste man die Oxyde in konzentrierter Salpetersäure und versetzte, um das Auflösen zu erleichtern, einen Teil mit schwefliger Säure und einen anderen mit Oxalsäure, indes beides ohne merklichen Vorteil; im Ganzen wurden in dieser Weise 4 l einer fast syrupdicken Lösung, welche die Didym-Absorptionsbanden sehr stark zeigte, erhalten.

Es sind verschiedene Methoden zur Trennung der Cererde von den begleitenden Erden vorgeschlagen worden, doch scheint keine dieser Methoden völlig lanthan- und didymfreies Cer zu liefern, wenn man dieselben nicht wiederholt anwendet. Der erste Forscher auf diesem Gebiete, MOSANDER,<sup>1</sup> erhielt ein cerfreies Gemenge von Didym- und Lanthanerde durch Fällen der gemischten Chloride mit Kali- oder Natronlauge und Durchleiten von Chlor durch die suspendierten Hydroxyde: dadurch wird Cerhydroxydul zu unlöslichem Cerhydroxyd oxydiert, während die Hydroxyde von Lanthan und Didym in Chloride verwandelt und gelöst werden. Nach JOLIN<sup>2</sup> muß die Behandlung siebenmal wiederholt werden, bevor die Cererde völlig frei von Didym und Lanthan ist. POPP<sup>3</sup> versetzte die Lösung der Chloride mit Natriumacetat und leitete Chlor ein, wodurch das Cer gefällt wurde. Später versetzte er, anstatt Chlor einzuleiten, mit unterchlorigsaurem Natron und kochte. GIBBS<sup>4</sup> kochte nach Zusatz von viel Bleidioxid die gemischten Erden mit Salpetersäure (1:2). ZSCHIESCHE<sup>5</sup> erhitzte die seltenen Erdsulfate mit Menige und Salpetersäure; bei den zwei letzten Methoden bildet sich Cerioxyd. WINKLER<sup>6</sup> trennte Cer- und Didymerde vom Lanthan, indem er die Lösung der Chloride mit Quecksilberoxyd und dann mit Kaliumpermanganat, bis die Lösung gefärbt war, versetzte: es fallen Cer- und Didymerde aus. WELSBACH<sup>7</sup> fällt die Cererde durch fraktionierte Krystallisation als Cerammonnitrat. BUNSEN<sup>8</sup> schlug zuerst vor, die Oxyde mit Magnesia zu glühen, die Cererde als Cermagne-

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* 28, 241.

<sup>2</sup> *Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, 14; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 533.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 131, 359; *Jahresbericht* (1864), 195 und 702.

<sup>4</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [2] 37, 352.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* 107, 65.

<sup>6</sup> " " " 95, 410.

<sup>7</sup> *Monatsh. Chem.* 4, 630.

<sup>8</sup> *Lieb. Ann.* 105, 40.

siumnitrat auszuziehen und die Lösung des letzteren in eine große Menge sehr verdünnter Salpetersäure einzugießen, wodurch Cerioxyd gefällt wird. Später<sup>1</sup> verließ er diese Methode und schlug statt dessen die zur Darstellung reiner Cererde zumeist benutzte Methode vor. Man gießt die Lösung von unreinem Cersulfat in siedendes Wasser, welches auf 1000 Teile 1 Teil Salpetersäure enthält, wodurch basisches Cersulfat ausgeschieden wird. Das Verfahren muß verschiedentlich wiederholt werden und ist auch deshalb sehr ungünstig, weil die Ausbeute gering ist, so daß es sich mit Vorteil nur bei schon annähernd reinem Material anwenden läßt. BRAUNER<sup>2</sup> steigerte die Ausbeute durch schließliches Lösen in Salpetersäure anstatt in Schwefelsäure, Verjagen der überschüssigen Säure und Fällen mit salpetersäurehaltigem siedenden Wasser. DEBRAY<sup>3</sup> schmolz die Erdnitrate bei einer Temperatur zwischen 300 und 350° mit dem 8—10fachen Gewicht Kaliumnitrat, wodurch das Cernitrat unter Bildung des wasserunlöslichen Oxydes zersetzt wird, während die übrigen Nitrate unzersetzt bleiben und sich in Wasser lösen. Doch waren zur Befreiung der Cererde von den anderen Erden zahlreiche Wiederholungen erforderlich. PATTINSON und CLARK<sup>4</sup> erhitzen die gemengten Chromate auf 110°, wobei Cerchromat sich zu Ceroxyd zersetzt, während die übrigen Chromate unverändert bleiben.

Um nun in der oben beschriebenen Allanitlösung die Cererde von den anderen Erden zu trennen, benutzten die Verfasser zunächst die MOSANDER-JOLINSche Methode, welche ein so hervorragender Forscher wie CLEVE für die beste erklärt hat. Die Lösung der Erdnitrate wurde verdünnt, überschüssige Kalilauge hinzugefügt und 4—5 Tage lang gut gewaschenes Chlorgas in die Lösung eingeleitet. Der weißse Niederschlag der Hydroxyde nahm bald eine schmutzig violette Farbe an und wurde bald nach Beginn der Einwirkung des Chlors hellgelb. Das Cer wuschen wir durch Dekantation aus, bis die Waschwässer mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr lieferten, was nahezu eine Woche dauerte, da sich der Niederschlag sehr langsam absetzte. Danach lösten wir den Niederschlag in Salzsäure und wiederholten die Behandlung mit Chlor. Nach siebenmaliger vollständiger Be-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 155, 375.

<sup>2</sup> *Monatsh. Chem.* 6, 792.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 96, 828.

<sup>4</sup> *Chem. News* 16, 259.



handlung zeigte die konzentrierte Lösung des Cerchlorides bei Prüfung einer 10 cm dicken Schicht mit einem Spektroskop von KRÜSS keine Absorptionsbanden mehr. Nunmehr neutralisierte man die Lösung nahezu mit Ammoniak und leitete 24 Stunden lang bei 70° Schwefelwasserstoff ein, wodurch ein sehr geringer Niederschlag von Kupfersulfid entstand. Nach dem Filtrieren, Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Kochen und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefel wurde das Filtrat mit einer konz. Lösung von reiner Oxalsäure versetzt, wodurch ein schneeweißer Niederschlag von seltenen Erdoxalaten entstand. Diesen Niederschlag behandelten wir mit heisser Salzsäure (2%ig), bis die Waschflüssigkeit mit Schwefelcyankalium und Äther keine Eisenreaktion mehr lieferte, trockneten das Oxalat und glühten es in Porzellantiegeln über dem Gebläse; das zurückbleibende Oxyd besaß eine blafgelbe Farbe von ähnlichem Ton, wie sehr helles Chamois-Leder.

Inzwischen wurde die von DEBRAY vorgeschlagene Trennungsmethode an einer zweiten Portion der seltenen Erden geprüft. Der Schmelzpunkt des Gemenges von seltenen Erdnitraten und Kaliumnitrat ergab sich in der Regel zu etwa 325° (als Schmelzpunkt für Salpeter wird 339° angegeben). Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser zeigte sich, daß der unlösliche Rückstand auch nach zweimaligem Schmelzen merkliche Mengen Didym enthielt. Da Cernitrat sich bei 200° und Didymnitrat bei etwa 300° zu zersetzen beginnt, so ist die Gegenwart von Didym im unlöslichen Ceroxyd ersichtlich eine Folge des hohen Schmelzpunktes des von DEBRAY angewandten Nitratgemenges. Liefse sich also der Schmelzpunkt des Gemenges herabsetzen, so würde wahrscheinlich weniger Didymnitrat zersetzt werden, und die Erwartung schien berechtigt, daß sich durch genügendes Herabsetzen des Schmelzpunktes Ceroxyd völlig frei von Didym durch einmaliges Schmelzen erhalten liefse. Zu diesem Zwecke ersetzten wir das Kaliumnitrat durch Natriumnitrat, da der Schmelzpunkt des letzteren, 316°, etwas niedriger liegt als der des Salpeters; doch auch mit diesem Salz war mehr als zweimaliges Schmelzen nötig, um das Cer vom Didym zu befreien.

CARNELLEY und THOMSON<sup>1</sup> haben nun gezeigt, daß, während Kaliumnitrat bei 339° und Natriumnitrat bei 316° schmilzt, ein molekulares Gemenge dieser Salze bei 231° schmilzt, weshalb nunmehr

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 782.

die Einwirkung eines derartigen Gemenges auf die seltenen Erdnitrate und zwar in folgender Weise durchgeführt wurde.

Die nach oben beschriebenen Verfahren vom Eisen befreiten, seltenen Erdoxalate werden in Porzellanschalen mit konzentrierter Salpetersäure übergossen,<sup>1</sup> worauf die Einwirkung sofort in der Kälte beginnt, jedoch durch Erwärmen auf dem Wasserbade bedeutend beschleunigt werden kann. Nachdem die Entwicklung von Stickoxyden aufgehört hat und die Flüssigkeit klar geworden ist, wird die bis zur syrupartigen Konsistenz konzentrierte Lösung noch heiss in grosse Porzellantiegel gegossen, welche halb mit dem gut zerkleinerten Gemenge von Kaliumnatriumnitrat gefüllt sind. Man gießt eine zum völligen Bedecken der trockenen Nitate eben genügende Menge hinein und mischt das Ganze innig.

Zum Erhitzen der Tiegel benutzte man ein doppeltes Luftbad; die beiden Wandungen, sowie die Deckel waren innen und aussen mit Asbestplatten ausgekleidet. Durch beide Deckel waren nach verschiedenen Stellen des Inneren Öffnungen für das Thermometer gebohrt. Die Tiegel stellte man in kreisförmige Öffnungen einer Asbestplatte, welche im Inneren des Bades auf Thonstäben ruhte. Ausserdem waren die Asbestplatten zahlreich fein durchbohrt, um freie Luftzirkulation zu ermöglichen. Man erhitzte das Luftbad mit zwei Bunsenbrennern, deren Flammenhöhe durch „Präcisions“-Gashähne konstant gehalten wurde.

Die Temperatur steigerte man zunächst langsam, da ein zu schnelles Erhitzen ein Aufschwellen des Tiegelinhaltes und Übersteigen über den Rand bewirken kann. Die beiden Deckel des Luftbades wurden aufgesetzt, ein Thermometer durch die Mittelöffnung soweit eingesenkt, dass seine Kugel gleich hoch mit den Tiegelböden lag. Nun steigert man die Hitze allmählich, bis das Thermometer im Inneren des Bades eine Temperatur von 300° anzeigt. Das Gemenge schmilzt etwas unter 230°, und fast sofort beginnt die Zersetzung des Cernitrats. Mit Steigerung der Temperatur entweichen reichlich braune Dämpfe, und bei fortgesetztem Erhitzen lässt die Entwicklung allmählich nach. Sieht man nach Entfernung der Deckel, dass die Gasentwicklung aus der Schmelze vollkommen aufgehört hat, so ist die bei der angewandten Temperatur mögliche Zersetzung vollendet. Dies ist in der Regel in 4—5 Stunden nach Steigerung der Temperatur auf 300° der Fall. Das Cernitrat erwies sich als noch nicht

<sup>1</sup> Die Schalen stehen hierbei unter grossen, umgekehrten Trichtern.



vollständig zersetzt, auch wenn die Temperatur einige Zeit lang auf 350° gehalten war, und ferner ergab sich, daß nach Steigen der Temperatur über 320° hinaus das Ceroxyd etwas Didym enthält. Nach dem Aufhören der Entwicklung von Stickoxyden läßt man das Bad schnell erkalten, da sich hierdurch in der Regel die feste Masse unter Umdrehen des Tiegels und sanftem Klopfen des Randes entfernen läßt. Kann sie hierdurch nicht entfernt werden, so läßt sie sich zumeist durch Benetzen des oberen Randes mit heißem Wasser losmachen. Die Entfernung der Masse als festes Stück ist vorteilhaft, da der Grad der Zersetzung nach der Farbe des am Boden angesammelten Oxydes beurteilt werden kann. Ist dasselbe hellgelb oder nahezu weiß, so ist die Cererde wahrscheinlich rein; ist jedoch die Farbe bräunlich, dann ist auch etwas Didymnitrat zersetzt worden.

Hierauf wird die feste Masse mit heißem Wasser, welches nur die Oxyde ungelöst läßt, behandelt; man läßt dieselben absitzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter. Dann übergießt man die Oxyde mit mehr heißem Wasser, welches zwischen 4 und 5 Proz. Salpetersäure enthält, bringt die Flüssigkeit zum Kochen und gießt sie noch heiß durch das Filter. Das wiederholt man sechsmal und wäscht schließlich die Oxyde nur mit heißem Wasser, bis die Waschwässer mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr liefern.

Nun löst man die Oxyde durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, bis Dämpfe von Schwefeltrioxyd zu entweichen beginnen, läßt erkalten und behandelt mit viel Wasser. Indes läßt sich weit schnelleres Auflösen bewirken durch Aufspritzen von Wasser auf die heißen Sulfate und beständiges Umrühren der Masse, jedoch zeigt sich hierbei Neigung zum Verspritzen; immerhin läßt sich in dieser Weise das Auflösen in weit weniger Zeit und mit bedeutend weniger Wasser als beim ersten Verfahren erreichen. Eine so gewonnene konzentrierte Lösung von Cersulfat zeigte in einer 30 cm dicken Schicht keine Didymabsorptionsbanden.

Um diese Trennungsmethode auch quantitativ zu untersuchen, wurden abgewogene Mengen von reinem Cer- und Didymoxalat gemengt, die Mischung in Salpetersäure, wie oben beschrieben, gelöst, und die Masse mit den gemischten Alkalinitraten geschmolzen. Der lösliche Teil aus der ersten Schmelze wurde eingedampft und abermals mit den Alkalinitraten geschmolzen; dieses Lösen und Schmelzen wiederholte man im ganzen viermal, wobei die Temperatur während

des jedesmaligen Schmelzens etwa 300° betrug. Das aus den Schmelzen zurückbleibende unlösliche Ceroxyd war stets frei von Didym und zwar erhielt man durch viermaliges Schmelzen über 63% des gesamten angewandten Cers völlig frei von Didym.

Eine andere Probe der gemengten Nitrate wurde bei etwa 350° geschmolzen. Die am Boden der geschmolzenen Masse angesammelte Schicht Ceroxyd zeigte an den Rändern eine braune Färbung, und der unlösliche Rückstand lieferte nach sorgfältigem Auswaschen und Lösen in Schwefelsäure deutlich die Didymbanden. Das Filtrat zeigte bei der Prüfung mit der im Folgenden erwähnten Wasserstoffsuperoxydreaktion etwas Cer, das in dem Didym noch vorhanden war.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die Methode, wenn auch nicht quantitativ, dennoch sehr schnell ausführbar ist und eine verhältnismäßig hohe Ausbeute liefert. Ihr Hauptwert liegt darin, daß das aus jeder einzelnen Schmelze gewonnene Ceroxyd frei von Didym ist, ein Vorteil, welchen die übrigen, den Verfassern bekannten Trennungsmethoden nicht zu teilen scheinen.

## 2. Qualitative Proben auf Cer.

Schon bald ergab sich bei dieser Arbeit die Notwendigkeit, verschiedene Lösungen und Rückstände auf die Gegenwart geringer Mengen von Cer zu prüfen, weshalb wir die verschiedenen dazu vorgeschlagenen Reaktionen vergleichenden Versuchen unterwarfen, um uns zu vergewissern, welche Probe am charakteristischsten und genauesten ist.

Bis zum Jahre 1864, in welchem GIBBS<sup>1</sup> seine Bleidioxydreaktion für Cererde vorschlug, war eine befriedigende Methode zum qualitativen Nachweis dieser Erde nicht bekannt. HARTLEY<sup>2</sup> schlug 1882 eine genauere und zugleich leichter ausführbare Reaktion mit Ammoniumacetat und Wasserstoffsuperoxyd vor. 1885 beobachtete LECOQ DE BOISBAUDRAN<sup>3</sup> und zugleich CLEVE<sup>4</sup>, daß Wasserstoffsuperoxyd in mit überschüssigem Ammoniak versetzten Cersalzlösungen einen gleichgefärbten Niederschlag wie HARTLEYS Reagens, nämlich eine orangerote Fällung lieferte. Fernerhin hatte im Jahre 1870 SONNENSCHNEIN<sup>5</sup> die

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [2] 37, 352.

<sup>2</sup> *Journ. chem. Soc.* 41, 202.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 100, 605.

<sup>4</sup> *Bull. soc. chim.* [2] 43, 57.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 631.



Cererde als Reagens auf Strychnin vorgeschlagen, was PLUGGE<sup>1</sup> 1891 umkehrte, indem er Strychnin als Reagens auf Cererde benutzte. Schließlich schlug GIBBS<sup>2</sup> 1894 vor, in seiner Reaktion das Bleidioxyd durch Wismuttetroxyd zu ersetzen.

Es scheint, daß HARTLEY vor PLUGGE der einzige Forscher war, welcher die Genauigkeit der vorgeschlagenen Reaktionen prüfte, und nach seinem Befund rief, falls eine Ceriumsalzmenge entsprechend 1 mg des Elementes in 100 ccm Wasser gelöst war, der Zusatz von Ammonacetat und Wasserstoffsuperoxyd deutlich einen braunen oder orangeroten Niederschlag hervor, welcher abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen werden konnte. „Demnach können wir einen Teil Cer aus 100000 Teilen Flüssigkeit abscheiden.“

Zur Prüfung der Genauigkeit dieser mannigfachen Reaktionen wurden 0.5 g Ceroxyd als Sulfat in einem Liter Wasser gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthielt 0.5 mg Ceroxyd. Verdünnte man 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm und kochte 5 ccm der verdünnten Lösung mit überschüssigem Bleidioxyd und Salpetersäure (1:2), so liefs sich ein schwach gelber Stich beobachten, während 4 ccm eine deutliche Färbung nicht erkennen liefsen; d. h. 0.025 mg lassen sich in 7 oder 8 ccm nachweisen, während unter gleichen Bedingungen durch Wismuttetroxyd 0.017 mg erkannt werden konnten.

Zur Prüfung der HARTLEYSchen Reaktion wurde 1 ccm, enthaltend 0.5 mg, auf 100 ccm verdünnt, sodaß 1 ccm 0.005 mg Cererde enthielt. Beim Verdünnen von 2 ccm dieser Lösung in der Art, daß sie nach Zusatz von Ammonacetat und Wasserstoffsuperoxyd etwa 4 ccm einnahm, war eine gelbe Färbung sichtbar, besonders wenn man von oben in das über eine weiße Fläche gehaltene Reagensrohr hineinblickte; demnach lassen sich 0.01 mg Ceroxyd, oder besser das dieser Menge entsprechende Cersalz nachweisen. Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd lieferten eine deutliche Färbung mit 1 ccm, d. h. die Reaktion von BOISBAUDRAN ist doppelt so genau wie die von HARTLEY.

Danach prüften wir PLUGGES Strychninreaktion und wiesen nach, daß diese so scharf ist, wie PLUGGE angiebt. Die Strychninlösung wird dargestellt durch Auflösen von 1 Teil Strychnin in 1000 Teil Schwefelsäure. Die vermutlich Cererde enthaltende Lösung, oder wenige Cubikcentimeter davon, wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und

<sup>1</sup> *Arch. Pharm.* 229, 558.

<sup>2</sup> *Amer. chem. Journ.* 15, 546.

zur Trockene verdampft, worauf man einen Tropfen der Strychninlösung hinzufügt.  $\frac{1}{10}$  mg Cererde liefert eine deutlich blaue oder violette, in rot übergehende Farbe;  $\frac{1}{100}$  mg erzeugt eine schwach blaue Färbung, welche schnell verschwindet. Etwa vorhandene Oxalsäure muß zerstört werden, oder die Reaktion bleibt aus. Demnach ist BOISBAUDRANS Reaktion die genaueste von allen bisher vorgeschlagenen.

Endlich wurden bekannte Mengen Lanthan- und Didymmerde (gemengt) mit Cererde in Lösung gemischt und die Reaktion von BOISBAUDRAN angewandt. Waren 0.01 mg Cererde mit 0.1 g Lanthan- und Didymmerde in etwa 100 ccm Lösung gemengt, so trat eine deutliche Färbung der Hydroxyde auf.

Um die Reaktion bei Gegenwart eines großen Überschusses anderer seltener Erden anzuwenden, muß man sehr verdünntes Ammoniak benutzen und dasselbe nur tropfenweise hinzufügen, bis nach dem Schütteln das erste beständige Hydroxyd hinterbleibt. Dann füge man Wasserstoffsuperoxyd hinzu — wenige Tropfen genügen — und schüttele die Mischung gut. Dadurch wird die schwach basische Cererde fast allein gefällt, und die orangerote Farbe läßt sich nicht verkennen.

### 3. Cerchlorür.

Das nach den im ersten Abschnitt angegebenen Vorschriften dargestellte Ceroxyd wurde durch Kochen der aus dem Sulfat dargestellten Oxalate mit einer konzentrierten Lösung von oxalsaurem Ammon von aller vorhandenen Thorerde befreit. Etwa gelöstes Thoroxalat ward abgegossen und das rückständige Ceroxalat abermals mit konz. Ammonoxalatlösung übergossen, das Ganze in Flaschen gebracht und einige Monate unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Dann erhitzte man das Gemenge zum Sieden, goß die Flüssigkeit abermals ab und wusch das rückständige Oxalat mit der gleichen Lösung. Nunmehr wurde das so gewaschene Oxalat in Salpetersäure gelöst, wobei man auf vollständige Zersetzung besonders achtete, und neutralisierte hierauf fast mit Ammoniak. Dann wurde stickstoffwasserstoffsäures Kalium<sup>1</sup> hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand; nach dem Abfiltrieren desselben hinterblieb eine Lösung von Cernitrat, welche nur Kalium- und Ammoniumsalze, sowie vielleicht Spuren von Calcium enthielt. Diese Lösung fällte man

<sup>1</sup> DENNIS und KORTRIGHT, *Diese Zeitschr.* 6, 35.



mit Ammoniak und wusch durch Dekantation, bis ein Liter des Waschwassers beim Verdampfen keinen Rückstand hinterliefs. Beim Prüfen des Cerhydroxydes mit dem Spektroskop auf Calcium, Kalium etc. erwies es sich als frei von allen fremden Substanzen; dieses reine Hydroxyd wurde zur Darstellung von Cersalzen benutzt.

Da diese Arbeit in der That nur einleitende Versuche zum ausgedehnten Studium des Cers waren, so stellten wir zahlreiche schon bekannte Salze dar, um mit ihren charakteristischen Eigenschaften vertraut zu werden; indes bedürfen sie keiner ausführlichen Besprechung.

Ein Salz jedoch, welches wahrscheinlich mit Recht als eine neue Verbindung bezeichnet werden kann, stellten wir bei Versuchen zur Gewinnung von Certetrachlorid dar. Dieses letztere muß existenzfähig sein, wenn das Cer im periodischen System an richtiger Stelle steht. Jedes andere Element in Gruppe IV des natürlichen Systems bildet ein derartiges Chlorid, auch Blei nicht ausgenommen.<sup>1</sup> Unter anderem wurde folgender Versuch gemacht: man brachte eine konzentrierte Cerchlorürlösung, erhalten durch Lösen von Cerchlorid in Salzsäure und Eindampfen, in eine von einer Kältemischung (Schnee und Salz) umgebene Waschflasche und leitete trockenes Chlorgas ein. Dasselbe wurde schnell absorbiert, und nach kurzer Zeit schied sich eine weisse krystallinische Masse aus. Letztere brachte man zur Entfernung des größten Teiles der Mutterlauge auf eine poröse Porzellanplatte und stellte mit verschiedenen Portionen folgende Versuche an.

Zunächst versuchten wir das Salz über trockenem Ätzkali im Vakuum bis zu konstantem Gewicht zu trocknen: es trat ein bedeutender, aber unregelmäßiger Gewichtsverlust ein, und die Krystalle wurden ersichtlich matt. Setzte man sie der offenen Luft aus, so nahmen sie fast wieder ihr ursprüngliches Gewicht an.

Der Versuch, das Salz über Chlorcalcium zu trocknen, ergab ein ähnliches Resultat. Ferner trocknete man einen Teil, geschützt vor Staub, an der Luft:

Gewicht der angewandten Probe . . . . .	2.9824 g
„ „ „ „ nach 72 Stunden	2.9801 g
„ „ „ „ „ 118 „	2.9790 g
„ „ „ „ „ 142 „	2.9786 g
„ „ „ „ „ 166 „	2.9786 g,

demgemäfs nimmt das Chlorid an der Luft konstantes Gewicht an.

<sup>1</sup> *Monatsh. Chem.* 14, 505. *Diese Zeitschr.* 4, 100, 335.

Zur Analyse dieses luftgetrockneten Chlorides wurde das Cerium zunächst aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war so gelatinös, daß es schwer hielt, die Chloride völlig auszuwaschen; auch besaß das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Oxyd keine rein gelbe Farbe. Die in zwei Analysen gefundenen Cermengen betrugen 38.01, bezw. 38.19%.

Aus zwei anderen Proben fällte man das Cer durch Ammoniak und fügte dann Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Das so gebildete orange gefärbte Hydroxyd war nicht so gelatinös, wie das durch Ammoniak allein entstandene, und weit leichter auszuwaschen, doch besaß nach dem Glühen des Niederschlages das zurückbleibende Ceroxyd eine blaßrote Farbe. Diese Färbung war vielleicht eine Folge der Anwesenheit geringer Mengen eines höheren Oxydes, denn die Resultate — 38.01 und 37.93% Cer — stimmten nicht in genügend wünschenswerter Weise mit der Berechnung überein und waren zu hoch (vergl. die Analyse im folgenden). Das Chlor bestimmten wir durch Fällen als Chlorsilber und das Wasser nach der von KRAUT<sup>1</sup> vorgeschlagenen Methode.

	Berechnet für $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Ce	37.63 %	37.97 %
Cl	28.54 „	28.58 „
H <sub>2</sub> O	33.83 „	33.88 „

Obige Analyse erwies, daß die durch Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte Lösung von Cerchlorür gebildete Verbindung nur eine fein krystallinische Form von Cerchlorür und nicht Cerchlorid war. Da demnach die Bildung der Verbindung wahrscheinlich nicht eine Folge der oxydierenden Wirkung des Chlors, sondern seiner wasserentziehenden Kraft war, so erschien die Erwartung berechtigt, daß trockenes Salzsäuregas zu dem gleichen Resultat führen würde. Beim Einleiten dieses Gases<sup>2</sup> in eine kalte konz. Lösung von Cerchlorür schied sich die gleiche weißse, fein krystallinische Verbindung wie bei Anwendung von Chlor aus; sie wurde an der Luft bis zu konstantem Gewicht getrocknet und analysiert. Zur Bestimmung des Cers wurde das orange gefärbte Hydroxyd durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt und die Lösung vor dem Filtrieren bis gerade zum Sieden erhitzt. Dabei nahm das suspendierte Hydroxyd eine lichtgelbe Farbe an, wurde aber nicht gelatinös und liefs sich

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 2, 242.

<sup>2</sup> Dasselbe wurde durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf festes Chlorammonium in einem NORBLADSchen Apparat dargestellt.



leicht auswaschen; beim Glühen lieferte es ein Ceroxyd von der gewöhnlichen blafsgelben Farbe.

	Berechnet für $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
Ce	37.63%	37.70%	37.71%
Cl	28.54 „	28.41 „	28.45 „
H <sub>2</sub> O	33.83 „ durch Differenz	33.89 „	33.84 „

Die Krystallform des Chlorides wurde freundlicherweise von Herrn A. S. EAKLE von der geologischen Abteilung der Universität bestimmt, welcher angiebt, daß „das Cerchlorür orthorhombische Krystallform und den in der Figur abgebildeten Habitus besitzt.

Axenverhältnis  $\bar{a} : b : c = 0.80834 : 1 : 1.44187$ .

$$a = \infty P \infty (100)$$

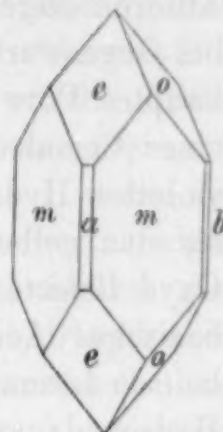
$$b = \infty P \infty (010)$$

$$e = P \infty (101)$$

$$m = \infty P (110)$$

$$o = P \infty (011)$$

Flächen:	Gemessene Winkel:	Berechnete Winkel:
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	77° 54'	—
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	102° 12'	102° 6'
101 : 011	49° 20'	— „



Obiges Chlorid scheint von dem von JOLIN<sup>1</sup> und von LANGE<sup>2</sup> erhaltenen, für welches gewöhnlich die Formel  $2\text{CeCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  angegeben wird,<sup>3</sup> verschieden zu sein. Jenes Chlorid entsteht durch Auflösen von Cerhydroxyd in Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade, bis die Lösung ganz zähe wird. Stellt man diese Lösung noch heiß in den Exsikkator, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von gelber Farbe. Läßt man diese Krystalle an der Luft stehen, so verlieren sie ihre Farbe und scheinen auf ihrer Oberfläche eine glasige Haut zu bilden. Die Unterschiede zwischen den von JOLIN und von LANGE erhaltenen Resultaten und die Abweichung aller ihrer Analysen vom berechneten Prozentgehalt liefs es wünschenswert erscheinen, die Analyse des nach JOLINS Methode dargestellten Chlorides zu wiederholen, um eventuell bessere Resultate zu erhalten. Deshalb stellten wir eine Probe dieses Chlorides dar und analysierten dasselbe; jedoch zeigten die Resultate eine ebenso grofse Abweichung von der Theorie, wie die früheren Analysen.

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. [2] 21, 533.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. 82, 129.

<sup>3</sup> GMELIN-KRAUT, DAMMER und andere.

	Berechnet für 2CeCl <sub>3</sub> .15H <sub>2</sub> O:	JOLIN:	LANGÉ:	MAGEE:	Berechnet für CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O:
Ce	36.74	36.89	37.37	36.37	37.63 %
Cl	27.87	28.40	28.80	28.65	28.54 „
H <sub>2</sub> O	35.39	—	—	—	33.83 „

#### 4. Die Hydroxyde des Cers.

Öfters haben Chemiker, welche mit Cerverbindungen arbeiteten, den eigentümlichen Farbenwechsel der Hydroxyde des Cers bemerkt. Bei Zusatz eines Alkalihydroxydes zu einer Lösung von Cerosalz fällt ein weißes Hydroxyd aus; dasselbe wird, wie die meisten Autoren angeben, beim Stehen an der Luft langsam gelb, schneller bei Gegenwart von Chlor oder anderen Oxydationsmitteln. Indes behauptet POPP,<sup>1</sup> er habe durch Einleiten von Chlor in die Lösung eines Cersalzes, welches durch ein Acetat gefällt war, ein dunkel-violettes Hydroxyd erhalten, welches er für ein höheres Hydroxyd als das gelbe ansah. Er giebt an, daß es beim Glühen ein rotes Oxyd lieferte; andere behaupteten, daß sein violettes Hydroxyd ein basisches Acetat war. RAMMELSBERG<sup>2</sup> erhielt durch Fällen einer heißen Lösung von Cero-ceri-sulfat mit Kalilauge ein gleichgefärbtes Hydroxyd; auch HERMANN<sup>3</sup> und STAPFF<sup>4</sup> erhielten besondere Hydroxyde, für welche sie ohne großen Erfolg Formeln aufzustellen versuchten. Durch Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu einer Cerosalzlösung erhielt später LECOQ DE BOISBAUDRAN<sup>5</sup> einen orangeroten Niederschlag, welchen CLEVE<sup>6</sup> untersuchte; nach dem Resultat seiner Beobachtungen betrachtete er diese Substanz als das einem unbekannten CeO<sub>3</sub> entsprechende Hydroxyd, nämlich Ce(OH)<sub>6</sub>.

Folgende Beobachtungen dürften vielleicht Licht auf diesen Gegenstand werfen. Man erhitzte eine Chloridlösung, welche Lanthan, Didym und Cer enthielt, zum Sieden und fällte noch heiß mit Ammoniak, und zwar in einer großen, fest verschließbaren Flasche; die gemischten Hydroxyde waren fast vollkommen weiß, vielleicht mit einem schwach rötlichen Stich. Nach dem Absitzen der Hydroxyde wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, die Flasche mit völlig ausgekochtem destillierten Wasser aufgefüllt, und

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 131, 361.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 108, 45.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 30, 189; 92, 113.

<sup>4</sup> " " " 79, 257.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 100, 605.

<sup>6</sup> *Bull. soc. chim.* [2] 43, 57.



so fort bis zur Entfernung aller fremden Salze, wobei man die Flasche, ausser während des Dekantierens und Auffüllens, fest verschlossen hielt. Nach mehrtägigem Stehen zeigten die Hydroxyde keine Farbenänderung; demgemäss ist ein Gemenge von Cerhydroxydul und den Hydroxyden von Didym und Lanthan fast weifs, während Didymhydroxyd für sich, oder ohne beträchtliche Beimengung weifser Hydroxyde, eine rötliche Farbe besitzt. Schliesslich trieb man Luft durch die suspendierten Hydroxyde, wobei sich die Farbe schnell zunächst in dunkelpurpur und zuletzt zu blafsgelb änderte.

Danach behandelte man eine Cerchlorürlösung in gleicher Weise; bei Luftausschluss blieb das Hydroxyd vollkommen weifs, nahm jedoch bei Luftausatz eine dunkelpurpurrote Farbe an, welche später in lichtgelb überging. Als man durch eine zweite gleiche Probe kohlenstofffreie Luft leitete, trat der gleiche Farbenwechsel auf. Durch eine dritte Probe leitete man reine Kohlensäure, wobei sie weifs blieb und auch nicht purpurn wurde, als man nach einiger Zeit die Kohlensäure durch Luft ersetzte; diese Beständigkeit war zweifellos eine Folge der völligen Umsetzung des Hydroxydes in Karbonat. Eine vierte Probe, durch welche man sauerstoff- und kohlenstofffreie Luft, d. h. Stickstoff leitete, blieb weifs. Endlich füllte man eine Flasche etwa zum sechsten Teil mit Cerchlorür, fällte dieses (weifs) mit Ammoniak, füllte dann die Flasche mit un-  
ausgekochtem Wasser an und verschlofs nur leicht. Der Niederschlag änderte sehr schnell seine Farbe in helles Purpur, welches von oben nach unten allmählich dunkler wurde, während schliesslich die Oberfläche gelb zu werden begann. Nach etwa vier Monaten war das obere Drittel gelb, während der untere Teil noch violett war.

Sowohl das weisse, wie das purpurrote Hydroxyd lieferten nach dem Auswaschen auf dem Filter, Trocknen bei niedriger Temperatur und Glühen ein olivgrünes Oxyd, welches auch bei Anwendung der höchsten Gebläsehitze nicht gelb wurde. Nach sehr feinem Pulverisieren erschien es annähernd gelb, und das Gewicht stimmte scheinbar gut mit dem für Cerioxyd berechneten überein. Nach dem Trocknen und Glühen lieferte das gelbe Hydroxyd ein blafsgelbes Ceroxyd; glüht man das auf diese Weise, oder durch Glühen des Oxalates dargestellte gelblichweifse Oxyd abermals über dem Gebläse, jedoch in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird es ohne beträchtlichen Gewichtsverlust olivgrün. So wogen z. B. 0.1263 g des gelben Oxydes nach dem Glühen in Wasserstoff 0.1261 g; nach gleicher Behandlung lieferten 0.1574 g 0.1570 g. Bei aber-

maligem Glühen an der Luft oder in Sauerstoff wurde das Oxyd wieder gelb und gewann sein ursprüngliches Gewicht zurück; ähnliche Resultate erhielt auch BUNSEN.<sup>1</sup>

Wie in einem früheren Abschnitt erwähnt ist, liefert der durch gemeinsame Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen und Glühen ein rötliches Oxyd, welches scheinbar etwas mehr wiegt, als dem Ceroxyd  $\text{CeO}_2$  zukäme.

Ferner ist vielleicht noch bemerkenswert, daß sich nach dem Auflösen von etwas purpurrotem Hydroxyd in Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen ein krystallisiertes Sulfat ausschied, welches bei der Analyse für Cerosulfat zu hohe und für Cerisulfat zu niedrige Resultate ergab.

Aus den bisherigen Beobachtungen ist demnach zu schliessen, daß Cerhydroxydul weiß ist und Oxydationsmitteln, einschliesslich atmosphärischer Luft ausgesetzt, zunächst purpurrot und dann gelb wird, oder mit anderen Worten, daß das purpurne Hydroxyd ein intermediäres Produkt ist.

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 105, 40.

*Cornell University, Ithaca, N. Y., den 7. Juli 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1894.



## Über eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes.

Von

J. W. RETGERS.

Bis jetzt stellt man bekanntlich den Phosphorwasserstoff dar, indem man gelben Phosphor in einer wässerigen Kalilösung erhitzt.

Die übrigen in den Lehrbüchern angegebenen Darstellungsweisen, wie die mittels Phosphorcalcium und Salzsäure, mittels Phosphorkupfer und Cyankalium, mittels Jodphosphonium und Wasser etc., sind weniger beliebt, wenigstens zu Demonstrationszwecken.

Was die direkte Vereinigung der beiden Elemente, Phosphor und Wasserstoff, betrifft, so ist zwar die Verbindung von Wasserstoff in statu nascendi mit dem Phosphor für möglich erklärt (gelber Phosphor, Zink und verdünnte Schwefelsäure zusammen gebracht, liefern teilweise einen Phosphorwasserstoff, was schon an der grünen Farbe der brennenden Wasserstoffflamme ersichtlich ist), dagegen wird die direkte Vereinigung des Phosphors mit dem freien (molekularen) Wasserstoff bestimmt als unmöglich erklärt auf Grund einer sehr alten Beobachtung von FOURCROY und VAUQUELIN<sup>1</sup>:  
... „Schmilzt man Phosphor längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich nur Phosphordämpfe in demselben und erteilen ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne dafs eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff erfolgt.“<sup>2</sup>

Das merkwürdige, kräftige Vereinigungsstreben, welches warmer Wasserstoff für viele Elemente besitzt, und welches ich vor kurzem für dem Arsen besonders betont habe,<sup>3</sup> brachte mich auf den Gedanken, ob das Nichtzustandekommen einer Verbindung zwischen P und H bei den beiden französischen Forschern auch eine Folge der zu niedrigen Temperatur (gelber Phosphor schmilzt bekanntlich bei 44° C.) sein könnte, was vielleicht durch Anwendung

<sup>1</sup> *Ann. Chim.* (1795) 21, 202.

<sup>2</sup> FOURCROY und VAUQUELIN (l. c.). Zitiert in GMELIN-KRAUT, *Anorg. Chem.* (1872) I, 138.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* (1893) 4, 430.

des roten Phosphors, welchen man viel stärker erhitzen kann, zu verbessern wäre.

Das Resultat meiner Versuche erwies, daß meine Vermutung richtig war.

Bringt man ein wenig roten Phosphor in eine Glasröhre und leitet einen Strom trockenen Wasserstoffes darüber, während man das austretende Gas durch Wasser streichen läßt, so entweicht bei gewöhnlicher Temperatur nur reines, fast geruchloses Wasserstoffgas. — Sobald man die Stelle des Glasrohres, wo der rote Phosphor liegt, mit einer Gasflamme erhitzt, findet Vereinigung von P und H statt, was unmittelbar am Geruch und bald an der lebhaften Selbstentzündung der aus dem Waschwasser entweichenden Gasblasen zu bemerken ist, so daß dem gasförmigen Phosphorwasserstoffe auch etwas flüssiger Phosphorwasserstoff beigemischt ist, was bekanntlich die Ursache der Selbstentzündlichkeit ist. Durch Einschaltung eines mit Kältemischung umgebenen Uförmigen Rohres ließe sich wahrscheinlich die flüssige Verbindung isolieren.

Jedoch auch der feste Phosphorwasserstoff entsteht deutlich als ein gelber Beschlag unweit der erhitzten Stelle in der Glasröhre.

Hört man mit dem Erhitzen des roten Phosphors auf, so verschwinden auch die selbstentzündlichen Blasen und bald strömt wiederum nur der reine Wasserstoff aus.

Ich glaube, obigen Versuch als einen recht interessanten Demonstrationsversuch empfehlen zu können, 1) indem die Erzeugung des Phosphorwasserstoffes auf diese Weise einfacher und eleganter ist, als die durch das umständliche Kochen von P in Kalilauge, wobei außerdem bekanntlich leicht Explosionen stattfinden; 2) weil er lehrreich ist als Beispiel einer direkten Verbindung zweier Elemente; 3) weil man, wie gesagt, hierbei leicht die Bildung der drei Phosphorwasserstoffe (des gasförmigen, flüssigen und festen) nachweisen kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1894.



## Die Konstitution der Zeolithe.

Von

F. W. CLARKE.<sup>1</sup>

Schon längst ist die augenscheinliche Verwandtschaft mancher Zeolithe mit den Feldspaten als wahrscheinlicher Schlüssel zu ihrer Konstitution erkannt worden, jedoch ist meines Wissens noch keine systematische Theorie über den Zusammenhang der beiden Gruppen aufgestellt. Einzelangaben liegen thatsächlich vor, wie die von STRENG in seiner Untersuchung über Chabazit, sowie von FRESSENIUS in seiner Auslegung von Phillipsit und Harmotom, indes fehlt bis jetzt eine allgemeine, zusammenfassende Erklärung aller Zeolithe. Doch ist zur Lösung dieser Aufgabe reichliches Material vorhanden, wie es sich ableitet aus der Entwässerung der Mineralien, der Art ihrer Zersetzung beim Schmelzen, ihrer synthetischen Bildung, ihren Änderungen unter dem Einfluß von Reagentien etc., und es würde das Endziel jeder erschöpfenden Diskussion über ihre Natur sein, alle diese Beweisstücke, alle diese verschiedenen Daten in Übereinstimmung zu bringen. Ohne Erfüllung dieser Bedingung kann kein System von konstitutionellen Formeln gültig sein; zugleich ist dann aber auch die Möglichkeit gegeben, daß beim Suchen nach zu großer Allgemeinheit eine deutliche Harmonie erzwungen wird, wo wirkliche Beziehungen gar nicht existieren. Zur Vermeidung dieser Gefahr scheint es nötig, von vornherein anzunehmen, daß nicht alle Zeolithe aus Feldspat entstanden sind; einige derselben sind Verbindungen von einem ganz verschiedenen Typus, doch lassen sich die meisten Glieder der Gruppe leicht durch eine allgemeine Ausdrucksweise darstellen, welche ebensogut für die Feldspate paßt.

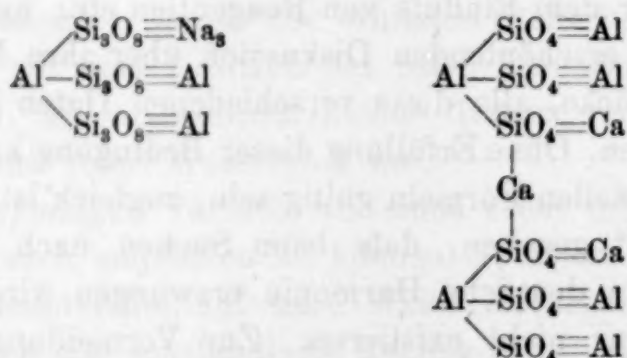
Die in vorliegender Abhandlung entwickelte Theorie der Zeolithe ist ein direkter Ausbau und eine Folge der Ansichten, welche ich seit einigen Jahren über die Glimmer, die Chlorite und verschiedene andere Mineralien veröffentlicht habe, und basiert auf den gleichen Prinzipien. Die komplexen, oder scheinbar komplexen Aluminiumsilikate werden allgemein als Substitutionsderivate einfacher normaler Salze, wie  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_3$  etc. betrachtet, eine Vor-

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

stellung, welche manche wichtigen Beziehungen zur Anschauung bringt und von allen Gesichtspunkten aus völlig gerechtfertigt erscheint. Ferner werden die Säureradikale  $\text{SiO}_4$  und  $\text{Si}_3\text{O}_8$  als gegenseitig, das eine durch das andere, ersetzbar gedacht, welche Annahme jetzt durch die Arbeiten von TSCHERMAK über die Feldspath- und Skapolith-Gruppe und durch meine Untersuchung über die Glimmergruppe mit Recht als gut begründet angesehen werden darf. Diese beiden fundamentalen Voraussetzungen bilden die Grundsteine, auf welchen weiter zu bauen ich versucht habe.

Die oben skizzierte Substitutionstheorie wurde schon in einer Abhandlung „über die chemische Struktur der natürlichen Silikate“<sup>1</sup> auf die Feldspate angewandt, obwohl die Formeln nicht voll ausgeschrieben wurden. Die Natriumverbindung Albit  $\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$  ward als erstes Substitutionsderivat des unbekannten Salzes  $\text{Al}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_3$  und Anorthit als das entsprechende calciumhaltige Orthosilikat betrachtet. Verdreifacht man in beiden Fällen die einfachste Formel, so erhält man beifolgende Ausdrücke für die beiden Feldspatsalze:



Unter der Annahme, daß das Natriumsalz durch die entsprechende Orthoverbindung, sowie das Calciumsalz durch das analoge Trisilikat ersetzt werden kann, lassen sich aus obigen Formeln die Formeln mancher Zeolithe leicht ableiten. Während das Natriumorthosalz mit Nephelin isomer sein würde, ist die Calciumverbindung mit  $\text{Si}_3\text{O}_8$  rein hypothetisch. Betrachten wir vorübergehend alles Wasser in den Zeolithen als Krystallisationswasser und bezeichnen die Gruppen  $\text{SiO}_4$  und  $\text{Si}_3\text{O}_8$  durch das allgemeine Symbol X, so fällt nach obiger Grundlage die grössere Zahl der in Betracht kommenden Mineralien leicht unter zwei Gruppen mit folgenden allgemeinen Formeln:

<sup>1</sup> Bull. U. S. Geolog. Survey (1887—1888) 60.

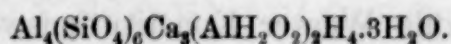


$$1. \begin{cases} \text{Al}_6\text{X}_6\text{R}_6, \text{ naq.} + \\ \text{Al}_3\text{X}_3\text{R}_3, \text{ naq.} \end{cases}$$

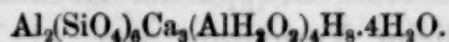
$$2. \begin{cases} \text{Al}_4\text{X}_6\text{R}_{12}, \text{ naq.} + \\ \text{Al}_2\text{X}_3\text{R}_6, \text{ naq.} \end{cases}$$

Zur ersten Gruppe mit wechselnden Wassermengen gehört Thomsonit, Gismondit, Edingtonit, Phillipsit, Harmotom, Chabazit, Levynit, Gmelinit, Hydronephelith und Offretit, während der zweiten Gruppe Foresit, Laumontit, Heulandit, Epistilbit, Brewsterit, Skolezit, Stilbit, Faujasit und Natrolith angehören. In dieser Form verbleiben die beiden Gruppen indes nur, so lange wir das Wasser unberücksichtigt lassen, denn so wie wir das letztere teilweise als Konstitutionswasser betrachten, so müssen mehrere Glieder der ersten Reihe in die zweite versetzt werden. Das wird später noch deutlicher hervortreten. Die oben angeführten Arten sollen nun im besonderen in folgender Weise betrachtet werden:

Thomsonit. —  $\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6\text{Ca}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Derselbe entspricht dem Anorthit plus Wasser und liefert beim Schmelzen nach DOELTER Anorthit. Gewöhnlich ist das Calcium teilweise durch Natrium ersetzt, wobei ein oder zwei Atome in dieser Weise ersetzbar sind. Bisweilen tritt, wie im „Mesole“, ein Überschufs an Kieselsäure auf, welcher sich durch geringe Beimengungen von Trisilikatmolekülen oder  $\text{Si}_3\text{O}_8$ -Gruppen erklärt. Nach den Entwässerungsversuchen von DAMOUR, HERSCH u. a. müssen  $\frac{4}{7}$  des Wassers als Konstitutionswasser betrachtet werden, was sich darstellen läßt durch Ersetzen von Al durch  $\text{Al}=(\text{OH})_2+\text{H}_2$ . Demnach wäre die endgültige Formel zu schreiben:



Gismondit. — Unsicher, jedoch wahrscheinlich  $\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , worin ein Teil des Calciums durch Kalium und vielleicht bisweilen  $\text{SiO}_4$  durch  $\text{Si}_3\text{O}_8$  ersetzt ist. Bei  $100^\circ$  geht angeblich  $\frac{1}{3}$  des Wassers fort; sind die übrigen 8 Moleküle Konstitutionswasser, so würden vier Aluminiumatome durch  $4(\text{AlH}_2\text{O}_2)+\text{H}_8$  ersetzt sein und die Formel ergeben



Edingtonit. — Wahrscheinlich  $\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ba}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , wo X zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus  $\text{SiO}_4$  und  $\frac{1}{4}$  aus  $\text{Si}_3\text{O}_8$  besteht. Baryum ist teilweise durch andere Basen ersetzbar; die Art der Wässerung ist un-

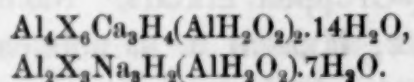
bestimmt. Nach LEMBERG läßt sich Edingtonit oder eine ihm analoge Verbindung künstlich aus Natrolith erhalten. Obwohl Edingtonit die gleiche Gesamtzahl Wassermoleküle wie Gismondit besitzt, ist seine Krystallform eine gänzlich verschiedene, so daß für beide Arten das Verhältnis von Krystall- zu Konstitutionswasser wahrscheinlich nicht das gleiche ist.

Phillipsit. —  $\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ca}\overset{\text{I}}{\text{R}}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .  $\overset{\text{I}}{\text{R}}$  kann Na oder K sein; das Verhältnis zwischen  $\text{SiO}_4$  und  $\text{Si}_3\text{O}_8$  ist ganz wechselnd; wenn überhaupt, so ist nur wenig Wasser als Konstitutionswasser aufzufassen.

Harmotom. —  $\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ba}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Das Verhältnis zwischen  $\text{Si}_3\text{O}_8$  und  $\text{SiO}_4$  ist gewöhnlich gleich 1:1; meistens ist etwas Ba durch  $\text{H}_2$  oder Alkalien ersetzt; man betrachtet Harmotom allgemein als fast analog dem Phillipsit.

Levynit. —  $\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ca}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SiO}_4:\text{Si}_3\text{O}_8 = 3:2$ ; geringer Ersatz des Calciums durch Alkalien. Nach DAMOURS Versuchen zu urteilen, scheint etwa  $\frac{1}{3}$  des Wassers Konstitutionswasser zu sein.

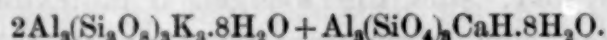
Chabazit. — Derselbe steht zwischen  $\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ca}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_3\text{X}_3\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit der Proportion  $\text{SiO}_4:\text{Si}_3\text{O}_8 = 1:1$ , und zeigt scheinbar das Verhältnis eines Metasilikats. Nach DOELTER liefert er beim Schmelzen Kieselsäure und Anorthit. Im Calciumsalz hat man vier Wassermoleküle und im Natriumsalz zwei Moleküle als Konstitutionswasser zu betrachten, was die Endformeln liefert:



Gmelinit. —  $\text{Al}_3\text{X}_3\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , oder wie Chabazit ohne Calciumsalz, jedoch mit dem Verhältnis  $\text{SiO}_4:\text{Si}_3\text{O}_8 = 1:2$ ; wahrscheinlich sind zwei Moleküle Wasser Konstitutionswasser.

Hydronephelith. —  $\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Na}_2\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , offenbar ein Nephelinderivat.

Offretit. — Die Analyse von GONNARD stimmt scharf mit der Formel überein:



So viel über die erste Gruppe der Zeolithe, welche durch das vollkommen einheitliche Verhältnis von  $\text{Al}:\text{X} = 6:6$  oder  $3:3$  charakterisiert ist, gleichviel ob unter den anderen metallischen Komponenten zwei- oder einwertige Basen vorherrschen. In ähnlicher Weise ist die zweite Gruppe durch das Verhältnis  $\text{Al}:\text{X} = 4:6$



oder 2:3 definiert, während die hauptsächliche Abwechselung im Wassergehalt besteht; die Glieder dieser Gruppe sind im einzelnen folgende:

Foresit. —  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{CaH}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Skolezit. —  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; beim Schmelzen liefert er nach DOELTER Anorthit und wird nach LEMBERG durch fortgesetzte Einwirkung von Sodalösungen in Natrolith verwandelt; bei 300° verliert er etwa  $\frac{1}{3}$  seines Wassers, welches er an feuchter Luft wieder aufnimmt.

Laumontit. —  $\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_4 : \text{Si}_3\text{O}_8 = 5:1$ . Er liefert beim Schmelzen Anorthit und ein Pyroxenmineral und verliert bei 300° etwa die Hälfte seines Wassers.

Heulandit. —  $\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit dem Verhältnis  $\text{SiO}_4 : \text{Si}_3\text{O}_8 = 1:1$ ; er liefert nach DOELTER beim Schmelzen neben Kieselsäure „Calciumaugit“. Diese Beobachtung würde am besten mit der Metasilikatformel  $\text{Al}_2\text{Ca}(\text{SiO}_3)_6\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmen; beide Formeln sind empirisch gleich und in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Heulandits beim Entwässern.

Brewsterit. — Wie Heulandit, doch mit Baryum und Strontium anstatt Calcium.

Epistilbit. — Isomer mit Heulandit, jedoch scheinbar mit festerer Bindung des Wassers; vielleicht ist Al teilweise durch  $\text{AlH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$  ersetzt.

Stilbit. —  $\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit dem Verhältnis  $\text{SiO}_4 : \text{Si}_3\text{O}_8 = 1:1$ . Er verhält sich beim Schmelzen wie Heulandit, liefert aber bisweilen Anorthit. Die Abweichungen in der Zusammensetzung sind wahrscheinlich eine Folge des wechselnden Verhältnisses zwischen den Ortho- und Trisilikatgruppen.

Faujasit. —  $\text{Al}_4\text{X}_6\text{Na}_2\text{CaH}_8 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_4 : \text{Si}_3\text{O}_8 = 2:1$ . Auch läßt sich Faujasit auffassen als ein Salz der Säure  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  mit der Formel  $\text{Al}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_5\text{CaNa}_2\text{H}_{14} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Da das Mineral bei der Zersetzung mit Salzsäure nicht gelatinös wird, so gehört es vielleicht nicht zu den Orthosilikaten.

Natrolith. —  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{Na}_2\text{H}_4$ . Der Charakter seines Wassers ist zweifelhaft; beim Schmelzen liefert er das Mineral Nephelin  $\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Na}_3$ , bisweilen mit sehr geringem Ersatz von  $\text{SiO}_4$  durch  $\text{Si}_3\text{O}_8$ .

Die sorgfältige Prüfung der obigen Formeln wird ergeben, daß dieselben, soweit die Angaben zur Zeit reichen, alle zu Anfang dieser Zeilen abgeleiteten Bedingungen erfüllen. Sie stimmen mit den ver-

öfentlichten Analysen überein, erklären völlig ihre Verschiedenheiten und entsprechen in ihrem Typus den beiden Feldspatmolekülen, deren Symbole angeführt worden sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich ihres Wassergehaltes, und diese Verschiedenheiten sind nunmehr verständlich. Außerdem liefern mehrere Arten beim Schmelzen Anorthit, was die mitgeteilten Formeln mit den angenommenen Typen und zugleich mit der wahrscheinlichen Entstehung von Zeolithen aus Feldspaten in Zusammenhang bringt. Ihre Unterschiede entsprechen beobachteten Unterschieden, und sie weisen auf die Richtung der Untersuchung hin, durch welche sie endgültig eingereiht, oder ausgeschaltet werden können. Leisten die Formeln nicht mehr als nur die Erfüllung der letztgenannten Funktion, so besitzen sie dennoch einen Wert, welcher sie der Betrachtung wert macht. Lassen wir die Unterscheidung zwischen Krystall- und Konstitutionswasser außer acht und übergehen der Kürze halber die wenigen Baryumstrontiumsalze, so lassen sich die normalen Zeolithe, wenn ich sie so nennen darf, nämlich, wie folgt, anordnen:

Erste Gruppe:

Thomsonit . . . .	$\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{CaNa}_2)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
Gismondit . . . .	$\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{CaK}_2)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .
Phillipsit . . . .	$\text{Al}_6\text{X}_6\text{CaR}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
Levynit . . . .	$\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ca}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
Chabazit A. . . .	$\text{Al}_6\text{X}_6\text{Ca}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .
„ B. . . .	$\text{Al}_3\text{X}_3\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .
Gmelinit . . . .	$\text{Al}_3\text{X}_3\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .
Hydronephelith . .	$\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Na}_2\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
Offretit . . . .	$\text{Al}_3\text{X}_3\text{R}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Zweite Gruppe:

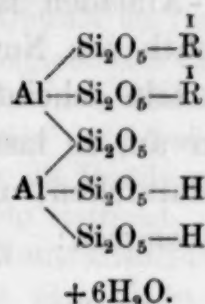
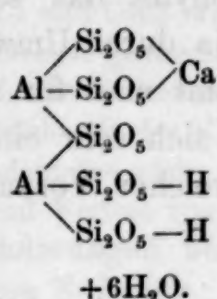
Foresit . . . .	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{CaH}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
Skolezit . . . .	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
Laumontit . . . .	$\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
Heulandit . . . .	$\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
Epistilbit . . . .	$\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
Stilbit . . . .	$\text{Al}_4\text{X}_6\text{Ca}_2\text{H}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
Faujasit . . . .	$\text{Al}_4\text{X}_6\text{Na}_2\text{CaH}_8 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .
Natrolith . . . .	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{Na}_2\text{H}_4$ .

Nunmehr sind noch verschiedene Zeolithe zugleich mit einigen verwandten Mineralien zu betrachten, welche Verbindungen eines anderen Typus als die in obiger Tabelle angeführten zu sein scheinen.

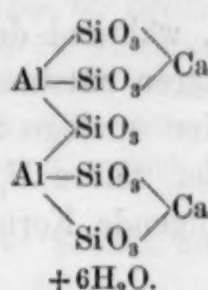


In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> habe ich zwei dieser Zeolithe, Ptilolith und Mordenit, schon besprochen; ihnen verwandt scheint ein dritter, der in neuerer Zeit entdeckte Laubanit zu sein. Im Ptilolith und Mordenit liegen Salze der zweibasischen Säure  $H_2Si_2O_5$  vor, während Laubanit ein Metasilikat von genau dem gleichen Typus ist. Die beiden erstgenannten Mineralien sind in gleicher Weise Gemenge gewisser fundamentaler Salze, während Laubanit sich anders verhält; ihre Formeln sind folgende:

Ptilolith und Mordenit.

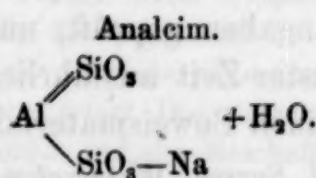
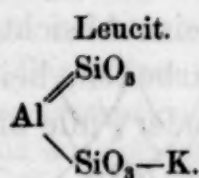


Laubanit.



Die Verwandtschaft tritt so deutlich hervor, daß eine weitere Erklärung unnötig ist. Laubanit läßt sich auch so schreiben, daß er zur normalen Reihe gehören würde, jedoch ist diese Konstitution sicherlich vorzuziehen.

Ein weiterer Zeolith, Analcim, läßt sich schreiben:  $H_4Na_2Al_2X_3$ , worin  $\frac{1}{6}$  des  $X = Si_3O_8$  ist; danach würde das Mineral in die zweite Gruppe der normalen Zeolithe fallen und in nahe Beziehung zum Natrolith kommen. Indes ist der Analcim dem wasserfreien Leucit isomer, und, wie LEMBERG gezeigt hat, lassen sich Analcim und Leucit durch fortgesetzte Einwirkung von Alkalilösungen gegenseitig in einander umwandeln. Demgemäß müssen beide Arten als nahe verwandt und als vom gleichen Typus betrachtet werden; ihre einfachsten Formeln sind:

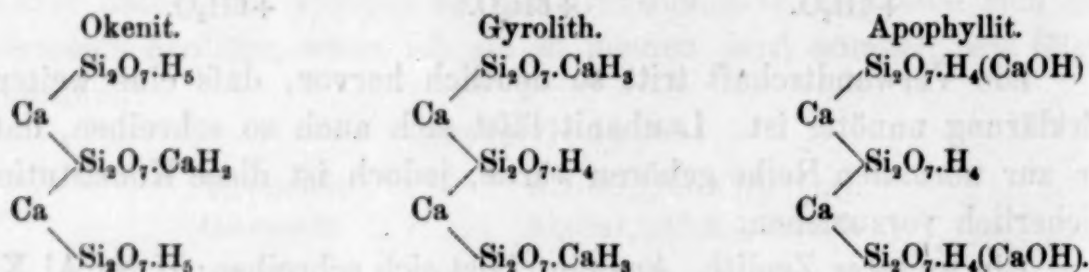


Beide Mineralien kommen indes in Feldspate verwandelt vor, und die Frage ist noch offen, ob ihre Formeln nicht als polymere der oben angegebenen aufzufassen sind, damit man diese Umwandlung verstehen kann. Die gleiche Frage liegt beim Spodumen vor, einer

<sup>1</sup> Amer. Journ. Sc. (August 1892).  
Z. anorg. Chem. VII.

Verbindung von ähnlicher Formel, welche sich leicht in Albit und Eukryptit spaltet. Diese Punkte werde ich an anderer Stelle besprechen.

Ferner liegen noch drei andere Mineralien, welche bisweilen zu den Zeolithen gerechnet werden, aber kein Aluminium enthalten, vor, nämlich der Okenit, Gyrolith und Apophyllit. Diese Mineralien sind unter einander ohne Zweifel verwandt, denn Apophyllit läßt sich künstlich aus Okenit darstellen, und Gyrolith kommt in der Natur sowohl als Muttersubstanz wie als sekundäres Produkt des Apophyllits vor. In New-Almaden ist Apophyllit das sekundäre Mineral, während der Gyrolith von Nova Scotia durch Umwandlung des ersteren entstanden zu sein scheint. Nimmt man für alle drei Mineralien analoge Struktur an, so lassen sie sich sehr einfach als Salze der Säure  $H_6Si_2O_7$  darstellen, unter welcher Voraussetzung ihnen folgende Formeln zukommen:



Das einwertige CaOH im Apophyllit ist teilweise durch Kalium und das Hydroxyl häufig durch Fluor ersetzt. Als ein Glied der gleichen Gruppe mit der Formel  $Ca_2(Si_2O_7)_3Ca_3H_8 \cdot 9H_2O$  läßt sich ferner der noch etwas unsichere Plombiërit auffassen.

Da ich in dieser Abhandlung lediglich eine vorläufige Darstellung der Ansichten, zu welchen ich gelangt bin, geben wollte, so hielt ich es für überflüssig, die Seiten mit Litteraturhinweisen und mit Besprechungen von Analysen zu füllen. Ich habe eine große Anzahl von Angaben geprüft, und es ist meine Absicht, den Gegenstand in nächster Zeit ausführlich durchzuarbeiten, bei welcher Gelegenheit ich auch Beweismaterial in genügender Fülle bringen werde.

*U. S. Geol. Survey, Washington, den 20. Juni 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1894.



## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Über die Verflüchtigung von Salzen während des Eindampfens,** von G. H. BAILEY. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 445—450.)

In dieser vorläufigen Untersuchung wird der Grad der Flüchtigkeit des Salzes beim Eindampfen verschieden konzentrierter Lösungen von LiCl, NaCl, KCl, RbCl und CsCl ermittelt. Obwohl die Bestimmungen für sichere Schlüsse nicht zahlreich genug sind, so ergibt sich doch, daß die Flüchtigkeit wahrscheinlich im einfachen Verhältnis zum Molekulargewicht des Salzes zunimmt und zugleich mit der Konzentration der Lösung wächst. Die Lösungen wurden beim Eindampfen nicht alkalisch, die Destillate nicht sauer, wonach eine Dissoziation und Verlust von HCl nicht stattfand. *Moraht.*

**Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen,** von E. RUPPIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 467—485.)

**Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration,** von THOMAS EWAN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 409—423.)

**Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS für Flüssigkeiten und Gase,** von G. BAKKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 456—466.)

**Über den kritischen Zustand,** von W. RAMSAY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 486—490.)

Verf. teilt einen Versuch mit, der überzeugt, daß man es beim kritischen Punkt mit einem einheitlichen Stoff zu thun hat. Als Objekt diente bestens gereinigter Äther. *Hofmann.*

**Die vermutliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit seines Lösungsmittels,** von T. E. THORPE und J. W. RODGER. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 782—787.)

Die Betrachtung führt zu den Schlüssen: Für das gleiche Gas ist die Verminderung des Absorptionskoeffizienten für jeden Temperaturintervall annähernd proportional der entsprechenden Verminderung des Zähigkeitskoeffizienten des Lösungsmittels; für alle Gase ist der Faktor dieser Proportionalität um so größer, je höher das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. *Moraht.*

**Studien über Gasketten,** von F. J. SMALE. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 577—621.)

Verf. resumiert seine Ergebnisse wie folgt: Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Größe und der Beschaffenheit der Elektroden, wenn dieselben unangreifbar sind. Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Natur und Konzentration des Elektrolyten, insofern sich bei Verwendung von Säuren, Basen und Salzen als Elektrolyten ein konstanter Wert von ungefähr 1.075 Volt ergab. Ferner läßt sich die elektromotorische Kraft in zwei Komponenten auflösen, welche die an jedem der Pole herrschenden Potentiale darstellen. Aus der Änderung der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur wurde der Temperaturkoeffizient bestimmt. Die Weiterentwicklung der NERNSTschen Formel für steigende

Temperatur liefs sich allgemein dahin formulieren: „Die Lösungstension ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur, proportional der absoluten Temperatur, ab.“ *Hofmann.*

**Über die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volum, Teil II: Kohlendioxyd; Teil III: die spezifische Wärme von Kohlendioxyd als Funktion der Temperatur, von J. JOLY. (Proc. Roy. Soc. 55, 390—391, 392—393.)**

**Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen, von M. VON RECKLINGHAUSEN. (Zeitschr. phys. Chem. 14, 491—505.)**

Die auf diesem Wege gewonnenen Resultate sind folgende: Das Chlorknallgasgemenge dehnt sich im Augenblick der Belichtung stark aus. Die Ausdehnung nimmt im Anfang schnell, dann allmählich langsamer ab. Ist das ursprüngliche Volumen (des unbelichteten Gemenges) wieder erreicht, so ist die Reaktion beendet. Es ist alles Chlorknallgas in Salzsäure umgewandelt. Die Ausdehnung verschwindet auch vor Beendigung der Reaktion, sowie das lichtempfindliche Gemenge verdunkelt wird, doch ist höchstwahrscheinlich, daß Nachwirkung im Dunkeln stattfindet. Das Kohlenoxydechlorgemenge reagiert in gleicher Weise, doch wird am Ende der Reaktion natürlich nicht das Anfangsvolumen des unbelichteten Gemenges, sondern die Hälfte desselben erreicht. Nicht lichtempfindliche Gasgemenge treten bei plötzlicher intensiver Mengung ohne Ausdehnung in Reaktion. Ausdehnung ist also charakteristisch für eine durch Belichtung eingeleitete Reaktion. *Hofmann.*

**Über den Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand, sowie über den durch den Wasserstoff erzeugten Druck, von WILLIAM RAMSAY. (Phil. Mag. [5] 38, 206—218.)**

Versuche rein physikalischer Natur.

**Die Attraktion ungleicher Moleküle. I. Die Diffusion von Gasen; II. die Oberflächenspannung gemischter Flüssigkeiten, von WILLIAM SUTHERLAND. (Phil. Mag. [5] 38, 1—19 und 188—197.)**

**Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen. Zersetzung von Sulfurylchlorid, von G. CARRARA und J. ZOPPELLARI. (Gazz. chim. [1894] 1, 364.)**

Dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen standen bislang Schwierigkeiten gegenüber, welche die Erzielung zufriedenstellender Resultate verhinderten. Dahin gehören Natur und Größe der Kontaktfläche, Diffusionsfähigkeit des Reaktionsproduktes etc. Verf. haben für ihre Versuche einen besonderen Apparat konstruiert und studierten zunächst die Einwirkung von Wasser, dann von Kalilauge auf Sulfurylchlorid und fanden, daß in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche ist, was nicht notwendig vorauszusehen war. Es scheint also, daß die Zersetzung des Sulfurylchlorids durch das Wasser des (sehr verdünnt angewandten) Kalihydrats ( $\frac{1}{10}$  n) bewirkt wurde und erst dann die Zersetzungsprodukte mit dem Alkali in Reaktion traten. Verf. wollen noch weitere Versuche anstellen. *Sertorius.*

**Über die Löslichkeit des Jod im Schwefelkohlenstoff und über die Natur dieses Lösungsphänomens, von H. ARCTOWSKI. (Bull. Acad. Belge. [3] 27, 905—906.)**

Vergl.: Diese Zeitschr. 6, 392.



**Zur Prüfung von Herrn DÜHRINGS Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen**, von GEORG W. A. KAHLBAUM und C. G. V. WIRKNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1894—1902.)

Zahlreiche an verschiedenen Flüssigkeiten bei weit wechselnden Drucken ausgeführte Siedepunktsbestimmungen erweisen die Ungültigkeit des seiner Zeit von DÜHRING aufgestellten Gesetzes. (*Wied. Ann.* [1880] 11, 163.) *Moraht.*

**Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen**, von F. RINNE. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 522—534.) Erwiderung auf eine Besprechung des Herrn RETGERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 26—34.)

**Über Abweichungen in den Spektren von Kohlenstoffelektroden und über den Einfluss einer Substanz auf das Spektrum einer anderen**, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 344—349.)

**Flammenspektren bei hohen Temperaturen**, von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* 70, 2—3, 15—16.)

Teil II enthält das Spektrum des metallischen Mangans, von Mangan-Legierungen und -Verbindungen; Teil III schildert die spektroskopischen Erscheinungen und die Thermochemie beim Bessemerprozess.

Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 318 Ref., 493 Ref.

**Eine verbesserte Form des Littrow-Spektroskops**, von F. L. O. WADSWORTH. (*Phil. Mag.* [5] 38, 137—142.)

**Eine neue Anordnung für lange Spektroskopspalte**, von F. L. O. WADSWORTH. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 19—20.)

Beide Abhandlungen enthalten genaue Abbildungen.

**Beobachtungen über die Natur der Phosphoreszenz**, von HERBERT JACKSON. (*Journ. chem. Soc.* 65, 734—744.)

**Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die optische Aktivität organischer Flüssigkeiten**, von PERCY FRANKLAND und JOHN MAC GREGOR. (*Journ. chem. Soc.* 65, 760—771.)

**Atomrefraktion einiger Elemente. II. Antimon, Blei und Zinn**, von A. GHIRA. (*Atti R. Acc. Linc.* [1894] 1, 332.)

Aus Antimontrichlorid berechnet Verf. bei 13.5651%iger Lösung die Atomrefraktion zu 23.69, bei 22.0531%iger Lösung zu 25.27. Aus der Untersuchung von Triphenylstibin ergab sich die Grösse 31.51, von Triphenylstibinchlorid je nach der Konzentration 33.24, 31.61 und 29.25 (der Wert fällt hier bei Zunahme der Konzentration). Es besteht keine Beziehung zwischen der Verbindungsform und der Atomrefraktion des Antimons. Für Blei wurde aus dem Acetat gefunden 23.04 und aus Tetraäthylblei 33.75, eine auffallende Differenz. Zinn ergab aus dem Chlorür 29.98, aus Tetramethylzinn 35.72 und aus Tetraäthylzinn 26.36. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 468 R.; 5, 95 R.; 6, 414 R.) *Sertorius.*

**Atomrefraktion der metallorganischen Verbindungen**, von A. GHIRA. (*Atti R. Acc. Linc.* [1894] 1, 391.)

Aus den im vorhergehenden Referat angeführten Resultaten wird der Schluss gezogen, dass die Metalle überhaupt in organische Verbindungen mit erhöhter Refraktion eintreten. *Sertorius.*

**Vorläufige Notiz über das Spektrum der elektrischen Entladung in flüssigem Sauerstoff, Luft und Stickstoff**, von LIVEING und DEWAR. (*Phil. Mag.* [5] 38, 235—240.)

**Über eine lichtempfindliche Elektrode**, von H. LUGGIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 385—393.)

**Über die Elektrifikation von Luft**, von LORD KELVIN und MAGNUS MACLEAN. (*Phil. Mag.* [5] 38, 225—235.)

**Thermoelektrische Eigenschaften von Salzlösungen**, von GEORGE FREDERICK EMERY. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 356—373.)

**Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten**, von W. NERNST. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 622—663.)

**Über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten**, von J. FANJUNG. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 673—700.)

**Über die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starker, organischer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole**, von C. SCHALL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 701—708.)

Der Ersatz des Lösungswassers durch primäre Alkohole kann die vorher gleiche Leitfähigkeit starker Säuren in ganz verschiedenem Grade herabdrücken. Überwiegt die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions starker einbasischer Säuren auch in alkoholischer Lösung weit die des zugehörigen Ions, so läßt sich sagen, daß in Alkoholen der elektrolytische Dissoziationsgrad solcher Säuren bei gleichen Konzentrationsverhältnissen, bei welchen er in wässriger Lösung als nahezu gleich anzunehmen ist, ein verschiedener sein kann.

Hofmann.

## Anorganische Chemie.

**Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen.** II. Abhandlung, von A. WERNER und A. MIOLATI. (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 506—521.)

Die hier mitgeteilten Messungen molekularer elektrischer Leitfähigkeiten von Metallammoniakverbindungen bilden die Ergänzung zu der Abhandlung (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 35 ff. und *Diese Zeitschr.* 5, 311 u. 486 Ref.). Die Werte der molekularen Leitfähigkeit bei 1000 l Verdünnung schwanken für die Verbindungen, welche außerhalb des komplexen Radikals ein einwertiges Ion gebunden enthalten, zwischen 96.7—108.5. Für die mit zwei einwertigen Ionen von 234.4—267.6 und für die mit drei einwertigen Ionen von 383.8—426.9. Das neben dem komplexen Radikal vier Ionen abspaltende Chlorid der Base von DRECHSEL hat 522.9. Bei der großen Zahl der von der Untersuchung umfaßten Kobalt-, Chrom- und Platin-Ammoniakverbindungen kann man sich der Überzeugung nicht verschließen, daß die Messung der molekularen Leitfähigkeit für die Beurteilung der Konstitution eines Metallammoniaksalzes von Bedeutung ist.

Bei dem Nitrokobaltchlorid  $(\text{Co}^{\text{NO}_3}_{(\text{NH}_3)_6})\text{Cl}_2$  nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit so stark zu, daß auf einen vollständigen Übergang des Purpureosalzes in Roseosalz  $(\text{Co}^{\text{H}_2\text{O}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{NO}_3$  zu schließen ist. Noch viel schneller verläuft diese Umwandlung bei dem Nitropurpureobromid. Von den jüngst durch JÖRGENSEN entdeckten Salzen Xanthokobaltchlorid  $(\text{Co}^{\text{NO}_3}_{(\text{NH}_3)_6})\text{Cl}_2$  und seinen Isomeren



zeigt ersteres eine geringere Leitfähigkeit. Xanthochromchlorid aber stimmt mit dem isomeren Xanthokobaltchlorid so vollständig überein, daß wohl analoge Verbindungsreihen vorliegen müssen. Die Purpureochromsalze: Chloro-nitrat, Chloro-chlorid, Bromo-chlorid, Jodo-chromchlorid, gehen in wässriger Lösung sehr bald in Roseosalze über. Die Chlorotetramminchromsalze dagegen zeigen normale Leitfähigkeiten. Für das Dichrokobaltchlorid muß nach der neueren

Auffassung die Konstitutionsformel  $\text{Co} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$  angenommen werden. JÖR-

GENSEN behauptet, daß dasselbe drei Chlorionen enthalte. WERNER dagegen weist darauf hin, daß die anfangs grüne Farbe der Lösung von Dichrochlorid äußerst schnell durch blau in violett übergeht, so daß die Auflösungen des Dichrosalzes diese Verbindung gar nicht unverändert enthalten. Hiermit stimmt überein, daß die Messungen der Leitfähigkeit von Dichrokobaltchlorid-auflösungen bei 25° eine mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit ergaben, was nicht möglich wäre, wenn schon von Anfang an alle drei Chloratome als Ionen vorhanden wären. Bei 1° dagegen ergibt die Beobachtung Werte, die darauf hinweisen, daß im Dichrochlorid nur ein Chlor direkt als Ion wirkt. Die Beobachtung JÖRGENSENS, daß aus Dichrochlorid drei Chloratome in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden, erklärt WERNER hiernach in der Weise, daß die fortschreitende Ionisierung der Chloratome so schnell verläuft, daß in diesem Falle die Frage nach der Anzahl der Chlorionen nicht auf diesem chemischen Wege gelöst werden kann. In einer längere Zeit gestandenen Lösung des Dichrochlorids, bei der die Leitfähigkeit konstant geworden ist, verhalten sich alle drei Chloratome als Ionen, denn es ist Triamminroseokobaltchlorid entstanden. — Läßt man aber die rotviolett gewordene Lösung des Dichrochlorids über Schwefelsäure langsam eindunsten, so scheiden sich die dichroitischen Krystalle des Dichrochlorids neben ganz wenig violett gefärbtem Salz ab.

Hofmann.

**Einfluß der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzung,** von H. BRERETON  
BAKER. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 611—624.)

Die ausführliche Untersuchung ergibt, daß in trockenem Zustande: 1. sich  $\text{SO}_2$  nicht mit  $\text{CaO}$  oder  $\text{CuO}$  verbindet; 2. sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus seinem Gemenge mit Kalk, ohne Freiwerden von  $\text{NH}_3$ , sublimieren läßt; 3. sich H und Cl unter dem Einfluß des Sonnenlichtes nicht verbinden; 4. NO und O nicht aufeinander einwirken; 5. HCl und  $\text{NH}_3$  sich nicht verbinden; 6.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beim Erhitzen auf 350° nicht dissociiert; 7.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sich beim Erhitzen zersetzt; 8.  $\text{CS}_2$  in O verbrennt, vermutlich eine Folge der Spaltung desselben beim Erhitzen; 9. sich  $\text{KClO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe zersetzen; 10. O bei der Elektrifikation Ozon liefert; 11. sich  $\text{NH}_3$  und HCl aus ihrem Gemenge durch entgegengesetzt beladene Pole teilweise trennen lassen, wobei  $\text{NCl}_3$  zum negativen und HCl zum positiven Pol geht; 12. daß elektrische Funken von geringer Spannung trockene Gase erst nach Durchschlagen eines starken Funkens durchdringen.

Moraht.

**Über die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen,** von B. KOSMANN.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1911—1912.)

Gegenüber der kürzlich veröffentlichten Arbeit von SURAWICZ über die krystallographischen Symmetrieverhältnisse der wasserfreien und wasser-

haltigen Verbindungen gleich zusammengesetzter Salze (*Diese Zeitschr.* 7, 102 Ref.) weist KOSMANN auf eine frühere Arbeit von ihm über den gleichen Gegenstand: „Die Gruppierung der Atome als die Ursache der physikalischen Eigenschaften der Minerale“ (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1889], 85), hin und hebt hervor, daß seine dort entwickelte Theorie von umfassenderen Gesichtspunkten ausgeht. *Morah.*

**Über die Oxydation der Alkalimetalle**, von WILMOT HOLT und W. EDGAR SIMS. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 432—444.)

Kalium, Natrium und wahrscheinlich auch Lithium werden durch trockenen Sauerstoff nicht oxydiert und lassen sich darin unverändert destillieren. Während Lithium bei der Oxydation in Sauerstoff  $\text{Li}_2\text{O}$  bildet, liefert Natrium nur unter bestimmten Bedingungen das Monoxyd  $\text{Na}_2\text{O}$ , während  $\text{K}_2\text{O}$  in Sauerstoff nicht erhalten werden kann. Die Endprodukte der Oxydation sind bekannterweise beim Lithium das Monoxyd mit Spuren eines Peroxydes, beim Natrium das Dioxyd  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und beim Kalium das Tetroxyd  $\text{K}_2\text{O}_4$ . Auch bei der Oxydation in einem Oxyde des Stickstoffs bildet sich nicht das Monoxyd  $\text{K}_2\text{O}$ ; es konnte kein Anhaltspunkt für die Bildung desselben oder eines noch niederen Oxydes gefunden werden. Unter bestimmten Bedingungen entsteht auch  $\text{K}_2\text{O}_2$  und  $\text{K}_2\text{O}_3$ . Rubidium und Cäsium liefern wahrscheinlich noch höhere Oxyde als Kalium. *Morah.*

**Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium**, von ARTHUR W. TITHERLEY. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 504—522.)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Metalle werden die schon bekannten Alkaliamide  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$  und  $\text{LiNH}_2$  dargestellt und einige Reaktionen derselben beschrieben. *Morah.*

**Über den Molekularzustand des Kalomeldampfes**, von WALTER HARRIS und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 1482—1489.)

Zahlreiche Dampfdichtebestimmungen von Kalomel in Schwefel- und  $\text{P}_2\text{S}_5$ -dampf sprachen für die Annahme, daß diese Substanz beim Verdampfen in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}_2$  zerfällt. Molekulare Gemenge von  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}_2$  lieferten die gleiche Dampfdichte, und beim Abkühlen stets Kalomel. Der Zerfall des Kalomeldampfes in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}_2$  wurde auf physikalischem Wege durch Diffusionsversuche mittels Thonzellen nachgewiesen, auf chemischem Wege fernerhin dadurch, daß bei Einwirkung von festem, angewärmtem Ätzkali auf Kalomeldämpfe gezeigt werden konnte, wie sich primär gelbes  $\text{HgO}$  bildete. *Morah.*

**Über die Haltbarmachung verdünnter Sublimatlösungen**, von M. L. VIGNON. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 111—114.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 186 Ref.

**Chemische Notizen**, von JOS. W. RICHARDS. (*Journ. Frankl. Inst.* 138, 51—53.)

Während festes Aluminium leichter ist als die festen Salze, aus welchen es gewonnen wird, ist das geschmolzene Metall schwerer als diese in geschmolzenem Zustande, so daß sie dann auf dem Metalle schwimmen. — Eine Lösung von  $\text{FeSO}_4$  läßt sich durch  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  nicht fällen, wohl aber durch  $\text{Ca(OH)}_2$  und durch  $\text{Mg(OH)}_2$ , weil letztere exothermische Reaktionen sind. *Morah.*



**Die physikalischen Eigenschaften der aus verschiedenen Metallen, nach Entfernung der Metalle durch verdünnte Säuren, erhaltenen Graphite,** von H. N. WARREN. (*Chem. News* 69, 291.)

Während Kobalt und Nickel den gleichen Graphit wie Eisen, nur in feinerer Form, zu liefern scheinen, ergibt Ferromangan einen bräunlichen und Mangan einen rein braunen, schwer verbrennlichen Graphit. Chromeisen liefert einen härteren Graphit als Eisen allein, und reines Chrom einen siliciumähnlichen, halbmatt glänzenden, nicht braungefärbten, schwer verbrennlichen Graphit. Durch Auflösen in geschmolzenem Eisen gehen alle Arten in den gewöhnlich aus Eisen erhaltenen Graphit über.

Moraht.

**Über einige Versuche mit festem Kohlendioxyd,** von L. BLEEKRODE. (*Phil. Mag.* [5] 38, 81—89.)

Durch starken Druck wurden Stücke von fester Kohlensäure erhalten, welche an der Luft verhältnismäßig langsam verdampften; ihr spezifisches Gewicht betrug je nach der Höhe des Druckes 1.2 bis 1.6. Mit Hilfe derselben wurde beispielsweise Quecksilber in schönen, scharf begrenzten Nadeln von mehr als 1 cm Länge zum Erstarren gebracht.

Moraht.

**Struktur und Chemie der Cyanflamme,** von ARTHUR SMITHELLS und FRANKLAND DENT. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 603—610.)

Die Flamme des Cyans besteht aus einem inneren roten Kegel und einem äußeren blauen Mantel; ersterer entspricht der Verbrennung zu CO, letzterer derjenigen des Kohlenoxyds zu Kohlensäure.

Moraht.

**Über Diazomethan,** von H. v. PECHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1888—1891.)

Durch Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoderivate des Methylamins entsteht u. a. Diazomethan  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \parallel \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ ; dasselbe ist ein gelbes Gas, scheinbar geruchlos, aber höchst giftig.

Durch Säuren, Wasser und ätherische Jodlösung wird die Lösung des Gases in Äther momentan unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Diazoäthan wurde auf gleichem Wege erhalten.

Moraht.

**Zur Kenntnis der Siliciumverbindungen,** von L. GATTERMANN u. K. WEINLIG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1943—1948.)

Beim Leiten von Chlor über das Produkt der Reduktion von Kieselsäure durch Magnesiumpulver (vergl. GATTERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 186) in einem besonders konstruierten Schiefsofen (vergl. Figur im Original) gewinnt man die beste Ausbeute an  $\text{SiCl}_4$  beim Erhitzen auf 300—310° (auf 1 Teil Mg bis zu 3 Teile rohes  $\text{SiCl}_4$ ). Zur Darstellung von  $\text{SiHCl}_3$  aus HCl und dem mit Salzsäure ausgelaugten Reaktionsprodukt ist die günstigste Temperatur 450—500°. Durch fraktionierte Destillation des rohen  $\text{SiCl}_4$  wurde eine konstant bei 145—146° übergehende Fraktion erhalten, welche aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bestand; aus diesem liefs sich durch Einwirkung von Wasser ein Präparat darstellen, welches zu 97% aus Silikooxalsäure  $[(\text{SiOOH})_2]_x$  bestand; letztere ist ziemlich explosiv. Eine weitere, bei 210—215° übergehende Fraktion bestand aus dem Oktochlorid  $\text{Si}_8\text{Cl}_{18}$ , welches mit Wasser recht explosive Silikomesoxalsäure  $(\text{SiOOH.SiO.SiOOH})_x$  liefert. Die Brechungsindices der drei Chloride für rotes Licht sind:

$$\text{SiCl}_4 = 1.404, \text{Si}_2\text{Cl}_6 = 1.45, \text{Si}_8\text{Cl}_{18} = 1.52.$$

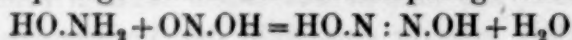
Moraht.

**Über eine Anomalie, welcher man bei Dichtigkeitsbestimmungen von Stickstoff begegnet,** von LORD RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* 55, 340—344.)

Die schon früher (*Diese Zeitschr.* 7, 105 Ref.) von RAYLEIGH gemachte Beobachtung, daß der atmosphärische Stickstoff um etwa  $\frac{1}{2}\%$  schwerer sei als das auf chemischem Wege dargestellte Gas, wurde durch neuere Versuche bestätigt. Der aus der Luft durch Entziehung von Sauerstoff, sei es durch heißes Eisen oder Kupfer, sei es durch Ferrohydroxyd in der Kälte dargestellte Stickstoff zeigte stets eine größere Dichte, als künstlich, sei es durch Oxydation von  $\text{NH}_3$ , durch Reduktion von NO oder  $\text{N}_2\text{O}$ , oder aus  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  dargestellter Stickstoff. Stille elektrische Entladung, sowie langes Aufbewahren brachte keine Änderung der Dichte hervor. Eine spezifisch schwerere Verunreinigung im atmosphärischen Stickstoff, oder eine leichtere im künstlichen Gase liefs sich bis dahin nicht nachweisen. Moraht.

**Zur Kenntnis des Hydroxylamins,** von WILHELM WISLICENUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 771—774.)

Über diese Untersuchung wurde bei Herausgabe von Band 4 dieser Zeitschrift durch ein Versehen, zum lebhaften Bedauern der Redaktion, nicht berichtet, weshalb hier nachträglich darauf hingewiesen sei, daß W. WISLICENUS als erster durch obige Untersuchung gezeigt hat, wie bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf salpetrige Säure die untersalpetrige Säure:



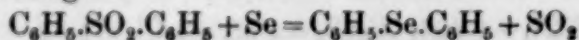
als Zwischenprodukt entsteht und in Form ihres gelben, recht beständigen Silbersalzes gefaßt werden kann.

Zur Gewinnung dieses untersalpetrigsauren Silbers füge man nach WISLICENUS zu einer Lösung von 3 g Hydroxylaminsulfat in 200 g Wasser die theoretisch nötige Menge Natriumnitritlösung, erwärme auf dem Wasserbade rasch bis auf  $50^\circ$  und fälle, ohne Rücksicht auf die Gasentwicklung, mit überschüssiger Silbernitratlösung das „Nitrosylsilber“,  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$ , als schön hellgelben Niederschlag aus. Ausbeute wechselnd — im Durchschnitt ca.  $10\%$  — wegen des gleichzeitig stattfindenden Zerfalles der  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . *Krüss.*  
**Über das Nitramid,** von JOHANNES THIELE und ARTHUR LACHMAN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1909—1910.)

Durch Einwirkung von gekühlter Schwefelsäure auf nitrokarbaminsäures Kalium,  $\text{NO}_2\text{.NK.COOK}$ , entsteht aus der freiwerdenden Säure neben  $\text{CO}_2$  Nitramid,  $\text{NO}_2\text{NH}_2$ , welches sich aus der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigten Lösung äthern läßt. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers im Luftstrom schöne, wasserhelle Prismen von Nitramid; aus ihrer Lösung in Äther fällt Ligroin glänzende weiche Blätter, welche bei  $72^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Nitramid ist sehr zersetzlich, leicht löslich in Äther, Alkohol, Wasser, Aceton, schwerer in Benzol, nicht in Ligroin; die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Salze des Nitramids scheinen, wenigstens in Lösung, nicht existenzfähig zu sein; mit Kalilauge verpufft festes Nitramid unter Feuererscheinung. Moraht.

**Über Diphenylselenid und einige Derivate desselben,** von F. KRAFFT und R. E. LYONS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1761—1768.)

Erhitzt man Diphenylsulfon und Selen in Gewichtsverhältnissen, entsprechend der Gleichung:

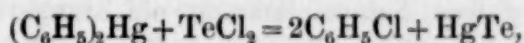




bis zum Entweichen von Schwefeldioxyd, so entsteht Diphenylselenid, welches durch Destillation gewonnen und durch Rektifikation gereinigt werden kann. Aus demselben erhält man durch Erhitzen mit 1 Atom Selen Diphenyldiselenid,  $(C_6H_5)_2Se_2$ , welches bei  $63.5^\circ$  schmilzt. Durch Reduktion desselben mit überschüssigem Natrium in alkoholischer Lösung im Kohlensäurestrom wurde  $C_6H_5SeNa$  gewonnen, aus welchem durch Ansäuern mit Schwefelsäure Phenylselenhydrat,  $C_6H_5SeH$ , erhalten wurde. Letzteres ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Siedepunkt  $183^\circ$  und dem spezifischen Gewicht  $D_0 = 1.5057$ ,  $D_{15} = 1.4865$ . Ferner wurden dargestellt: Dichlor- und Dibromdiphenylselenid,  $(C_6H_4Cl)_2Se$  und  $(C_6H_4Br)_2Se$ , sowie  $\beta$ -Dinaphthylselenid,  $(\beta-C_{10}H_7)_2Se$  vom ungefähren Schmelzpunkt  $138.5^\circ$ .  
*Moraht.*

**Über Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden,** von F. KRAFFT und R. E. LYONS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1768—1773.)

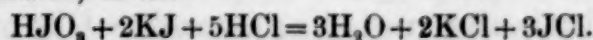
Als die Darstellung von Diphenyltellurid aus Tellurdichlorid und Quecksilberdiphenyl versucht wurde, verlief die Reaktion nach der Gleichung:



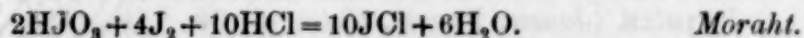
weshalb man Quecksilberdiphenyl auf Tellur einwirken liefs. Hierbei wurde neben Tellurquecksilber Diphenyltellurid:  $(C_6H_5)_2Hg + Te_2 = (C_6H_5)_2Te + HgTe$ , vom spez. Gew. 1.5741 bei  $0^\circ$  und 1.5558 bei  $15.2^\circ$  erhalten. In analoger Weise entsteht die entsprechende Se- und S-Verbindung bei Ersatz von Te durch Se oder S. Wie bei den entsprechenden Halogenverbindungen, so steigen auch bei den Elementen der Schwefelgruppe die Siedepunkte und spezifischen Gewichte der Verbindungen mit den Atomgewichten der Elemente. Dasselbe zeigt sich bei den Bisulfiden und Biseleniden, sowie bei komplizierteren Verbindungen der Elemente der Schwefelgruppe.  
*Moraht.*

**Einwirkung reduzierender Mittel auf Jodsäure,** von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 151—158.)

Stickoxyd wird von wässrigen Jodsäurelösungen jeder Konzentration, allerdings nur langsam, unter Zersetzung (Jodausscheidung) absorbiert. Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht durch Einwirkung reduzierender Mittel, wie durch KJ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $SnCl_2$  und KCNS aus Jodsäure kein Jod, sondern Jodmonochlorid, z. B.:



Letzteres entsteht auch bei Einwirkung von Jod auf Jodsäure bei Gegenwart von Salzsäure:



**Wirkung der Hitze auf Jodate und Bromate. I. Kaliumjodat und -bromat,** von ERNEST H. COOK. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 802—814.)

Kaliumjodat wird beim Erhitzen auf  $160^\circ$ ,  $300^\circ$  und  $449^\circ$  mehr und mehr ohne Gewichtsverlust braun; es bildet sich kein Perjodat, auch nicht bei völliger Zersetzung durch Hitze. Kaliumbromat verliert bei mäßigem Erhitzen etwas Brom und liefert ebenfalls, auch bis zur völligen Zersetzung erhitzt, kein Perbromat.  
*Moraht.*

**Über die Jodoniumbasen, dritte Mitteilung,** von CHRISTOPH HARTMANN und VICTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1592—1599.)

Außer den schon früher (*Diese Zeitschr.* 6, 431 Ref.) beschriebenen Verbindungen dieser interessanten Körperklasse wurden noch dargestellt: das Nitrat in kleinen Blättchen oder in derben spießförmigen Krystallen, sehr leicht in heißem Wasser löslich, schmilzt bei 153—154° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; das saure Sulfat in derben Krystallaggregaten, es reagiert sauer, ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 153—154° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; das Acetat in kleinen weißen Krystallen, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen; das Perjodid,  $(C_6H_5)_2J \cdot J + J_2$ , in dunkelroten, fast schwarzen, lebhaft diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. An charakteristischen Doppelchloriden wurden dargestellt: das Quecksilbersalz,  $(C_6H_5)_2JCl \cdot HgCl_2$ , in stark lichtbrechenden, weißen Nadeln, bei 172—175° unter Zersetzung schmelzend; das Goldsalz,  $(C_6H_5)_2JCl \cdot AuCl_3$ , in goldgelben Nadelchen, bei 134 bis 135° unter Zersetzung schmelzend, und das Platinsalz,  $[(C_6H_5)_2JCl]_2 \cdot PtCl_4$ , als fleischfarbiger, flockiger Niederschlag, der schwer löslich und krystallisierbar ist und bei 184—185° unter Zersetzung schmilzt. In der Lösung der freien Base entsteht durch gelbes Schwefelammon ein orangeroter,  $Sb_2S_3$ -ähnlicher Niederschlag, welcher bei 0° ziemlich beständig, bei Zimmertemperatur aber zersetzlich ist; nach seinen Zersetzungsprodukten besteht derselbe aus dem Trisulfid,  $(C_6H_5)_2J \cdot S \cdot S \cdot S \cdot J(C_6H_5)_2$ .  $Na_2S$  liefert einen hellgelben unbeständigen Niederschlag, welcher sich durch seine Zersetzungsprodukte als das Monosulfid,  $(C_6H_5)_2J \cdot S \cdot J(C_6H_5)_2$ , erwies. Die Jodoniumbasen fällen die Lösungen von Schwermetallsalzen ähnlich wie Ammoniak oder fixe Alkalien. Moraht.

**Die chemischen Beziehungen von Kohle und Eisen,** von J. O. ARNOLD und A. A. READ. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 788—801.)

Die Untersuchung bestätigt vollauf die Existenz des Karbids,  $Fe_3C$ , und zwar in zwei chemisch identischen Formen als grauschwarzes Pulver und als deutliche metallische Plättchen; ferner sind noch Erörterungen von rein technischem Interesse in dieser Abhandlung vorhanden. Moraht.

**Über den Ursprung der Goldkörner,** von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 69, 260—262, 267—268, 281—283, 296—298, 303—304. 70, 6—8, 21—22.)

Analytische und Angewandte Chemie.

**Über den Nachweis der Bromwasserstoffsäure,** von A. VILLIERS und M. FAYOLLE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 114—117.)

Man entfernt vorhandenes Jod durch Eindampfen mit Eisenchlorid und weist das Brom nach der Abscheidung mit Chlorwasser durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff nach. Hofmann.

**Über die Bestimmung des Jods,** von A. VILLIERS und M. FAYOLLE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 145—148.)

Man setze das Jod mit Ferrichlorid in Freiheit und schüttele mit Schwefelkohlenstoff aus. Die Gegenwart von Brom- und Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einfluß. Hofmann.



**Über die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten, Nitro- und Nitrosoverbindungen auf nassem Wege,** von MARTIN KRÜGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1633—1635.)

Man versetzt 0.2—0.3 g der Substanz mit etwa 20 ccm Wasser, bezw. Alkohol, 10 ccm stark salzsaurer Zinnchlorürlösung (enthaltend 150 g Sn im Liter) und 1.5 g Zinnschwamm, erwärmt bis zur Entfärbung und Lösung des Zinns, fügt nach dem Erkalten (eventuell Verjagen des Alkohols) 20 ccm konzentrierte  $H_2SO_4$  hinzu, dampft stark ein und oxydiert mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumbichromat. Bei der Stickstoffbestimmung in Nitraten fällt die Oxydation natürlich fort, und das gebildete Ammoniak kann sofort nach dem Lösen des Zinns aus der verdünnten Lösung mit Alkali abdestilliert werden.

Moraht.

**Über die quantitative Bestimmung des Nickels vermittelst ammoniakalischen Quecksilbercyanids,** von F. W. SCHMIDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1624—1627.)

Die früher (*Diese Zeitschr.* 6, 342 R.) mitgeteilte allgemeine Methode der direkten Überführung von Sulfiden in Oxyde durch Behandlung mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid liefert auch beim Nickel befriedigende Resultate. Die Fällung des Nickels geschieht in diesem Falle am besten durch farbloses Ammoniumsulfhydrat, bezw. durch möglichst wenig Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser.

Moraht.

**Über die Bestimmung von Eisenoxydul in Silikaten,** von J. H. PRATT. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 149—151.)

Durch Aufschließen der Silikate mit Schwefelsäure und Flußsäure in ROSESCHEN Platintiegeln in einer Kohlensäureatmosphäre wird jede Oxydation vermieden, so daß die Titration des  $FeSO_4$  mit  $KMnO_4$  sehr genaue Resultate giebt. Auch schwer aufschließbare Silikate können in dieser Weise in ca. 10 Minuten aufgeschlossen werden, bei welcher Operation darauf Obacht zu geben ist, daß beim Verdunsten die Schwefelsäure nicht schon so konzentriert wird, daß sie wiederum oxydierend wirkt.

Moraht.

**Einwirkung von Licht auf Oxalsäure,** von A. RICHARDSON. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 450—470.)

Unter dem Einfluß von Licht und Sauerstoff zersetzen sich wässrige Oxalsäurelösungen bis zur völligen Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlensäure. Ferner wird der Wasserstoff der Säure bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zu  $H_2O_2$ , bei Mangel an demselben zu Wasser oxydiert. Bei Abwesenheit von Sauerstoff oxydiert auch Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart beider jedoch Sauerstoff stärker als das Wasserstoffsuperoxyd.

Moraht.

**Über die blaue Jodstärke,** von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 47, 422—429.)

Die Versuche sprechen dafür, daß in dem Molekül der blauen Jodstärke Jodwasserstoff oder ein Salz desselben enthalten ist.

Moraht.

**Einwirkung von Cyankalium auf Gold und andere Metalle und Mineralien,** von G. A. GOYDER. (*Chem. News* 69, 262—263, 268—270, 280—281.)

Die elektrolytische Fällung von Gold und Silber aus einer schwachen Lösung der Doppelcyanide in 1%iger Cyankaliumlösung durch einen mäßigen Strom (etwa 0.006 Ampère per Quadratzoll Oberfläche) ist quantitativ. Dabei bildet sich aus dem KCN teilweise Kalium- und Ammoniumkarbonat, indes ist

vor der völligen Zersetzung des Cyankaliums alles Gold und Silber gefällt. Quecksilber und Kadmium werden durch den gleichen Strom gefällt, Kupfer erfordert einen stärkeren Strom und fällt erst nach völliger Zersetzung des KCN.

Moraht.

**Über den Mechanismus der elektrischen Leitung; 1. Teil: Leitung in Metallen,** von CHARLES V. BURTON. (*Phil. Mag.* [5] 38, 55—70.)

**Über eine einfache Regulierungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke,** von F. KRAFFT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1823.)

Bemerkung gegen G. W. A. KAHLBAUM. (*Diese Zeitschr.* 7, 115 R.)

**Selbstthätige Quecksilberluftpumpe,** von EDWARD W. MORLEY. (*Amer. Journ. Se. [Sill.]* [3] 47, 439—444.)

Vergl. Beschreibung und Figur im Original. (Siehe *Diese Zeitschr.* 7 115 R.)

**Über ein neues Schüttelwerk,** von C. MAULL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1732—1733.)

Benutzung der RABESchen Turbine zum Hinundherbewegen (Schütteln) von Gefäßen; vergl. Figur im Original.

Moraht.

**Einige Modifikationen an BECKMANNs Siedepunktapparat,** von C. E. LINEBARGER. (*Chem. News* 69, 279—280.)

Vergl. die Zeichnungen im Original.

**Federstahl für Eisenbahnen und Wagen,** von SERGIUS KERN. (*Chem. News* 69, 303.)

Der für Wagenfedern bestgeeignete Stahl enthält neben etwas Si, S und P noch 1.5—2% Cr, 0.35—0.45% gebundenen C und 0.40—0.50% Mn. Moraht.

**Über ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zur metallischen Überziehung des Aluminiums eignet,** von CHRISTIAN GÖTTIG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1824—1826.)

Verschiedene Versuche, das schwer metallisch zu überziehende Aluminium zu verkupfern und zu verzinnen, führten zu folgenden allgemeinen Beobachtungen: 1. Verreibt man Metallsalzlösungen, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht durch Aluminium zersetzt werden, auf demselben, so schlägt sich das Metall des Salzes als fester Überzug nieder, wenn das Reibemittel mit dem Aluminium und der Salzlösung eine galvanische Kette bildet derart, daß das Aluminium zur Kathode wird. 2. Der Überzug bildet sich um so leichter, je mehr das Aluminium negativ elektrisch erregt wird, und läßt sich 3. bei stark negativ elektrischer Erregung des Aluminiums durch Eintauchen in eine Lösung desselben Metalles verdicken. 4. Das mit Metall überzogene Aluminium läßt sich durch Eintauchen in eine Metallsalzlösung oder Verreiben derselben mit dem in der Lösung enthaltenen zweiten Metall überziehen, sofern Aluminium das zuerst aufgelagerte Metall in der neuen Metallsalzlösung stark negativ elektrisch macht. Wahrscheinlich sind diese Grundsätze auch für andere Metalle als Aluminium technisch verwertbar.

Moraht.

**Notiz über das Abtreiben von Wismut-Silberlegierungen,** von ERNEST A. SMITH. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 624—628 und *Chem. News* 69, 255.)

Bei steigendem Gehalt an Blei oder Wismut wächst der Verlust an Silber, und zwar stärker beim Wismut; der Silberverlust wird durch ein Diagramm veranschaulicht.

Moraht.



**Über das Schmelzen von Silber-Kupferlegierungen**, von EDWARD MATTHEY.  
(*Proc. Roy. Soc.* 55, 265—269.)

Um möglichst gleichmäßige Legierungen darzustellen, hat man für möglichst einheitliche Bedingungen während des Schmelzens, sowie für möglichst gleichförmiges Abkühlen Sorge zu tragen. *Moraht.*

**Über die Analyse von amerikanischem, gereinigtem Kupfer**, von HARRY F. KELLER. (*Journ. Frankl. Inst.* 138, 54—57.)

Es wird empfohlen, erst nach Entfernung des größten Teils des Kupfers als Rhodanür die übrigen Bestandteile zu bestimmen. *Moraht.*

**Eine Probe von altem schottischen Eisen**, von MARGARET D. DOUGAL. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 744—750.)

Die physikalische, chemische und mechanische Untersuchung eines drei Jahrhundert alten Eisenstückes aus Schottland ergab, daß dasselbe an Reinheit dem besten technischen Eisen der Jetztzeit kaum nachsteht. *Moraht.*

**Die Zusammensetzung von Atmosphären, welche Flammen auslöschen**, von FRANK CLOWES. (*Chem. News* 70, 27—28.)

**Die Mineralwässer von Cheltenham**, von T. E. THORPE. (*Journ. Chem. Soc.* 65, 772—782.)

**Notiz über eine eigentümliche Wasserprobe**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 70, 3.)

Die Untersuchung einer eingesandten Trinkwasserprobe ergab alkalische Reaktion, bitteren Geschmack und reichlichen Gehalt an Calciumhydroxyd; letzteres stammte aus dem Cement, mit welchem das Wasserreservoir ausgemauert war. Nach PHIPSON ist es deshalb zu empfehlen, den für Trinkwasser- oder Fischbehälter bestimmten Cement vorher genau chemisch zu untersuchen. *Moraht.*

**Analyse der Therme von Monte Irone in Albano**, von R. NASINI und F. ANDERLINI. (*Gazz. chim.* [1894] 1, 327.)

Die Therme, die aus einer großen Zahl von Quellen besteht, zeigt eine Maximaltemperatur von 87—89° und produziert zugleich beträchtliche Mengen von Gas. In letzterem wurde zu verschiedenen Zeiten gefunden:  $H_2S$  — 1.13 und 2.00%,  $CO_2$  — 10.73 und 12.20%, O — 0.40 und 2.80%,  $CH_4$  und andere Kohlenwasserstoffe — 12.00 und 8.30%, N — 75.74 und 74.70%. Im Wasser wurden in 10 Kilo gefunden in Grammen: NaCl 34.0294, KCl 1.5332,  $NH_4Cl$  0.1165, LiCl 0.0128,  $MgCl_2$  3.0674,  $MgBr_2$  0.0973,  $MgJ_2$  0.0040,  $NaHCO_3$  1.4824,  $Ca(HCO_3)_2$  0.8970,  $Fe(HCO_3)_2$  0.0116,  $CaSO_4$  12.6310,  $Al_2O_3$  0.0015,  $SiO_2$  0.6639. *Sertorius.*

## Bücherschau.

**L'Institut de chimie générale de l'université de Liège**, par W. SPRING, Membre de l'Académie de Belgique, Prof. de Chimie générale. Avec trois planches et quinze figures dans le texte. Liège, A. BÉNARD, 1894.

Die Lektüre des vorliegenden Werkes von W. SPRING hat den Referenten sehr gefesselt. Man ersieht aus demselben, wie unter besonders schwierigen Verhältnissen jetzt ein wertvolles chemisches Institut entstanden ist, dessen Anordnung der jetzige Leiter durch eingehenden Text, sowie durch vorzügliche und zahlreiche Abbildungen veranschaulicht. *Krüss.*

**Electro-Chemical Analysis**, by EDGAR F. SMITH. Second edition, revised and enlarged. With twenty-seven illustrations. Philadelphia, P. BLAKISTON, Son & Co., 1894.

Verfasser schildert in einleitender Weise die Wirkung des elektrischen Stromes auf Säuren und Salze, giebt die Definitionen von OHM, VOLT und AMPÈRE, sowie einen Überblick über die Quellen, die Reduktion und das Messen des elektrischen Stromes. Hieran schließt sich nach einer Geschichte der elektrochemischen Analyse ein spezieller Teil, in welchem die Bestimmung und Trennung der Metalle, sowie Oxydationen auf elektrochemischem Wege geschildert sind. Die Zusammenfassung ist eine ähnliche, wie wir sie im Deutschen in CLASSENS elektrochemischem Leitfaden besitzen; im besonderen ist in diesem SMITH'schen Buche ein sehr umfangreiches Material in knapper Weise auf einen geringen Umfang, auf 139 Seiten zusammengedrängt. In praktischer Weise sind am Kopfbende eines jeden Kapitels Zusammenstellungen aller bezüglichen Litteraturnachweise vorhanden und es kann die Electro-chemical Analysis von SMITH als ein handlicher Leitfaden bezeichnet werden. Die Ausführung der Figuren, die eigenartige Anordnung des Index, sowie das Format des Buches haben dem Referenten gefallen.

Krüss.



## Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

VI. Mitteilung.

Durch nachfolgende Arbeit beabsichtigte ich meine letzte Mitteilung<sup>1</sup> in mehreren wesentlichen Punkten zu vervollständigen.

### Zur Darstellung und Konstitution der Aquotetrammin-xanthokobaltsalze.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salzreihe ist das a. a. O. beschriebene Chloronitrotetramminkobaltchlorid. Dasselbe läßt sich in dort erwähnter Weise leicht aus einem schwerlöslichen Salze erhalten, welches sich bei der Darstellung von Triamminkobaltnitrit unter gewissen Umständen in recht erheblicher Menge bildet (vergl. S. 306—308). Über die Beschaffenheit dieses schwerlöslichen Salzes war es mir jedoch nicht gelungen, volle Sicherheit zu erhalten. Nur so viel stand fest, daß es ein Croceosalz war von einer, wie ich damals zu glauben geneigt war, neuen, salpetrige Säure, Ammoniak und Kobalt enthaltenden Säure. Bei näherer Untersuchung hat es sich nun gezeigt, daß das schwerlösliche Salz einfach Croceokobaldiamminkobaltnitrit ist, obwohl sicherlich mit der einen oder anderen schwerlöslichen Verunreinigung gemischt. Schon früher<sup>2</sup> zeigte ich, daß man aus dem Salze etwa 50% Croceonitrat gewinnen konnte. Für das Diamminnitrit berechnen sich 56.7%. Dagegen war es mir früher nicht gelungen, aus der heißen Lösung mit Silbernitrat Silberdiamminkobaltnitrit abzuscheiden. Jetzt habe ich aber gefunden, daß, wenn man 0.5 g des schwerlöslichen Salzes in 50 ccm Silbernitratlösung (1:20) und ein paar Tropfen Essigsäure unter Kochen auflöst, sich beim Erkalten Silberdiamminkobaltnitrit in prachtvollen diamantglänzenden achtseitigen Tafeln abscheidet. Wird der Niederschlag, wenn die Flüssigkeit sich bis auf 25—30° abgekühlt hat, abfiltriert, mit Silbernitratlösung von genannter Stärke bis zu Farblosigkeit des Filtrates, und dann mit Weingeist silberfrei gewaschen, so lassen sich 0.15 g Silberdiamminkobaltnitrit gewinnen. Versetzt man dagegen die

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 148—196.

<sup>2</sup> l. c. S. 194.

heisse Lösung des schwerlöslichen Salzes in Wasser mit einer passenden Menge Silberlösung, läßt vollständig erkalten und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, so zeigt derselbe nicht nur unter dem Mikroskop die Nadeln des schwerlöslichen Salzes, sondern er enthält keine Spur Silber. Hier liegt somit ein frappantes Beispiel eines reciproken Prozesses vor, der sich bei dem synthetisch dargestellten Croceokobaltdiamminkobaltnitrit genau wiederfindet, und es kann hier nach kaum zweifelhaft sein, daß das schwerlösliche Salz in der That wesentlich Croceokobaltdiamminkobaltnitrit darstellt.

Unter diesen Umständen wird es natürlich weit rationeller sein, zur Darstellung des Chloronitrotetramminkobaltchlorides ein einfaches Croceosalz, z. B. das so leicht zugängliche Sulfat, zu verwenden. In der That erhält man so eine treffliche Ausbeute. 10 g Croceosulfat werden mit 100 ccm konz. Salzsäure in siedendem Wasserbade bis zur lebhaften Gasentwicklung erhitzt, dann wird das Becherglas herausgenommen und etwa 24 Stunden stehen gelassen. Das gesuchte Salz hat sich dann als wenig voluminöser, braunroter Niederschlag abgesetzt. Die obenstehende Flüssigkeit wird dekantiert, das Salz mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf ein gehärtetes Filtrum gebracht, ein paar Mal mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann mit Weingeist unter Saugen säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Das lufttrockene Salz wird auf dem Filtrum in lauwarmem Wasser, das wiederholt zurückgegossen wird, gelöst, und zu der Lösung etwa das doppelte Volum konz. Salzsäure gefügt. Nach einigem Stehen in kaltem Wasser erfüllt sich die Flüssigkeit mit dem sehr voluminösen, wieder abgeschiedenen Salze in langen, sehr dünnen, bräunlichroten Nadeln. Dasselbe wird wie oben abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8.1 g (Rechn. 9.14). Auch kalte konz. Salzsäure verwandelt im Verlaufe von 24 Stunden Croceosulfat in Chloronitrotetramminchlorid, ja selbst halbkonzentrierte Salzsäure wirkt ebenso, doch ist hier längeres Stehenlassen nötig. Die Zusammensetzung ist die früher angegebene:  $(\text{NO}_2)\text{Cl}.\text{Co}(\text{NH}_3)_4.\text{Cl}$ . Jedoch werden schon in der kalt und frisch bereiteten Lösung beide Chloratome durch Silbernitrat sogleich gefällt. Ich vermutete daher,<sup>1</sup> daß das Salz sich beim Lösen unter Wasseraufnahme zu einem entsprechenden Roseosalz,  $\text{NO}_2.\text{Co}.\text{OH}_2.\text{Cl}.$   
 $(\text{NH}_4)_4.\text{Cl}$  veränderte, und habe diese Auffassung bei näherer Untersuchung bestätigt gefunden. Alle dar-

<sup>1</sup> l. c. S. 194.



aus abgeleiteten Salze enthalten in der That ein Molekül Wasser, dasselbe ist jedoch loser als gewöhnlich bei Roseosalzen gebunden und entweicht bisweilen schon neben Vitriolöl. Die für wässrige Lösungen anzugebenden Reaktionen beziehen sich daher nicht auf das ursprüngliche Salz, sondern auf das Aquotetramminxanthokobaltchlorid, welches zu gewöhnlichem Xanthochlorid in demselben Verhältnis steht wie das Aquotetramminchloropurpureochlorid (= Oktamminpurpureochlorid von VORTMANN) zu dem gewöhnlichen Chloropurpureochlorid (siehe Näheres unten).

Daß das eine Chloratom im wasserfreien Salze an dem Kobaltatom gebunden ist, schliesse ich daraus, daß das Salz, wie schon früher<sup>1</sup> angeführt, auf gewöhnliche Weise mit konz. Schwefelsäure und dann mit Salzsäure behandelt, Praseochlorid liefert; denn hieraus folgt, daß es die viergliedrige Ammoniakgruppe enthält. Wenn es aber, wie auch die Croceosalze,<sup>2</sup> mit konz. Schwefelsäure zuerst eine braun- bis blutrote und erst nach Stehen eine violette Lösung liefert, wird dieses wahrscheinlich von der vorübergehenden Bildung

eines Sulfatonitrotetramminsalzes  $(\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{SO}_4 \text{H})_4$  oder dergl.)

herrühren. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, daß Croceosulfat schon bei kurzem Stehen mit einem kalten Gemisch von gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und Wasser sich unter Entwicklung salpetriger Säure mit braunroter Farbe auflöst, und daß diese Lösung beim Zusatz von 4 Volumen kaltem Wasser und Abkühlen fast alles Kobalt in Gestalt von Aquotetramminxanthosulfat

$= \text{NO} \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 : \text{SO}_4$  in rhombischen Tafeln von  $62^\circ$  (vergl. S. 297)

abscheidet. Schon durch gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure wird das Croceosulfat, bei längerem (mehrwöchentlichem) Stehen unter derselben, allmählich in sein gleiches Gewicht (Rechn. 1.075 g) Aquotetramminxanthosulfat in schön glänzenden, millimeterbreiten Krystalltafeln umgebildet.

Obwohl es nach obigem zweifellos erscheint, daß das eine Chloratom im wasserfreien Chloronitrochlorid an dem Kobaltatom gebunden ist, so zeigt dieses Chloratom doch andere Eigenschaften als sonst das Purpureochlor. Nicht nur wird es, wie oben erörtert, in wässriger, kalt und frisch bereiteter Lösung des Salzes durch Silbernitrat abgeschieden, sondern es fungiert als Ion auch bei

<sup>1</sup> l. c. S. 195.

<sup>2</sup> l. c. S. 165.

gänzlichem Abschlufs von Wasser. In der That, wird das trockene Salz in einer wohlverschlossenen Flasche mit einer kalt gesättigten Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol,<sup>1</sup> unter häufigem Schütteln, im Finstern einige Tage hingestellt, so verwandelt das Salz sich in ein Gemenge von einem entsprechenden Nitratonitrotetramminnitrat und von Chlorsilber. Denn wird das Gemenge bis zum Aufhören der Silberreaktion im Filtrat mit absolutem Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen, so bleibt Chlorsilber auf dem Filtrum, und das braungelbe wässerige Filtrat enthält nur Spuren von Chlor, höchst wahrscheinlich von einer geringen Menge nicht zersetzten Salzes herrührend.

Von 0.4949 g wasserfreiem Chlorid wurden so erhalten: aus dem Niederschlag 0.5676 AgCl = 28.37 % Cl, aus dem Waschwasser 0.0129 AgCl = 0.64 % Cl, zusammen 29.01 % Cl (das Salz hält 29.10 %).

Daraus scheint mir zu folgen, dafs das eine Chloratom in der That an eine besondere Valenz des Kobaltatoms gebunden sein mufs, genau wie die eine Nitrogruppe der Croceosalze. Denn in den Praseosalzen wirkt keines der zwei an Kobalt gebundenen Chloratome als Ion.<sup>2</sup>

Aquotetramminxanthokobaltchlorid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}$

wird leicht aus dem wasserfreien Salze erhalten. Wird 1 Teil des letzteren unter Erwärmen in 12 Teilen Wasser und einigen Tropfen Essigsäure gelöst, und die klare Lösung neben Vitriolöl zum Krystallisieren hingestellt, so scheiden sich blanke, rote Krystalltafeln in reichlicher Menge ab, die nach Abtropfen und Pressen sogleich rein sind und das wasserhaltige Salz darstellen. Sie leiten sich von einer rhombischen Tafel von etwa 59° ab. Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht. Nach Abkühlen scheidet letztere Lösung auf Zusatz von 2 Vol. konz. Salzsäure bald und fast ganz vollständig die bräunlichroten Nadeln des wasserfreien Salzes ab. Das gewässerte Salz verliert in lufttrockenem Zustande alles Wasser neben Vitriolöl; schon nach wenigen Stunden erscheint es dabei deutlich verwittert.

0.5055 g (welche an der Luft während 24 Stunden nichts verloren hatten) verloren neben Vitriolöl, anfangs schnell, schliesslich sehr langsam 0.0343 g Wasser = 6.79 % (Rechn. 6.87) und dann in 12 Stunden bei 90° nur Spuren.

<sup>1</sup> Dieselbe hält in 100 cem etwa 2.5 g AgNO<sub>3</sub>.

<sup>2</sup> Vergl. besonders *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 15 ff.



Die kalt gesättigte Lösung (1 Teil wasserfreies Salz bedarf zur Lösung etwa 62 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur) zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

2 Vol. konz. Salzsäure scheiden beim Abkühlen mit kaltem Wasser das wasserfreie Salz in dünnen, bräunlichen Nadeln ab. Gewöhnlich erstarrt das Ganze.

2 Vol. destillierte Bromwasserstoffsäure fällen beim Stehen fast vollständig. Der Niederschlag ist rotbraun, zeigt unter dem Mikroskop ziemlich große, rhombische, schwach dichroitische Tafeln und besteht aus dem Aquotetramminbromid (s. u.).

Verdünnte Salpetersäure fällt beim Stehen fast vollständig einen braungelben Niederschlag von anscheinend regelmäßigen Oktaëdern (s. u.).

Verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat (1:5) fällt fast vollständig einen braungelben Niederschlag von mikroskopischen, gewöhnlich nicht gut ausgebildeten rhombischen Tafeln (s. u.).

Quecksilberchlorid scheidet (wenigstens im Lichte) bald Kalomel ab.

Natriumgoldchlorid fällt bald, besonders beim Umrühren, dunkelzinnerroten Niederschlag von kurzen, flachen, schief abgeschnittenen rhomboëderähnlichen Prismen (s. u.).

Natriumplatinchlorid scheidet erst bei längerem Stehen und höchst unvollständig schlecht ausgebildete Aggregate gezahnter Nadeln ab.

Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht. Auf Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Vol. Weingeist erstarrt das Ganze zu einem Brei chamoisgelber feiner Nadeln.

Kaliumplatinchlorür fällt beim Umrühren bald dunkelrote, unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, lange, gewöhnlich gerade abgeschnittene Prismen.

Kaliumchromat giebt beim Schütteln einen orangegelben glänzenden Niederschlag, der unter dem Mikroskop ähnliche Blättchen wie das Sulfat zeigt, jedoch mit kleinen und gewöhnlich mit abgerundeten Seiten. In 24 Stunden verändert er sich unter der Flüssigkeit in einen weit weniger voluminösen, dunkelroten Niederschlag von rektangulären Tafeln mit abgeschnittenen Ecken.

Kaliumdichromat liefert beim kurzen Stehen einen chromsäureroten krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe keilförmige, asymmetrisch ausgebildete Nadeln, häufig mit abgerundeten Seiten.

Natriumdithionat giebt beim Umrühren ziemlich schnell einen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop bald gerade abgeschnittene, bald durch ein Doma beendigte Prismen zeigt. Dieselben treten in allen Gradationen von fast quadratischen Tafeln bis langen, ganz dünnen Nadeln auf. Beim Stehen ist die Fällung annähernd vollständig.

Kaliumbijdodid fällt braun. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag gezahnte, oftmals farrenkrautähnlich verwachsene, dichroitische Nadeln.

Ammoniumdiamminkobaltnitrit (1:25) liefert sofort einen orangeroten krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen Tafeln von etwa  $82^{\circ}$ , welche oftmals jedoch zu gezahnten Nadeln und ähnlichem verwachsen sind (s. u.).

Ammoniumoxalat fällt sehr bald vollständig. Der Niederschlag ist bräunlichrot, pulverig und zeigt unter dem Mikroskop vielerlei Aggregate sehr kleiner, anscheinend quadratischer Tafeln.

Ferrocyankalium trübt sogleich graubraun. Beim Stehen setzt sich ein reichlicher amorpher Niederschlag von derselben Farbe ab.

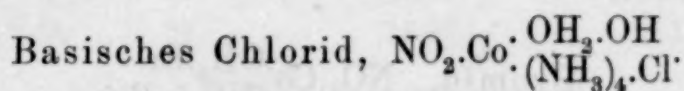
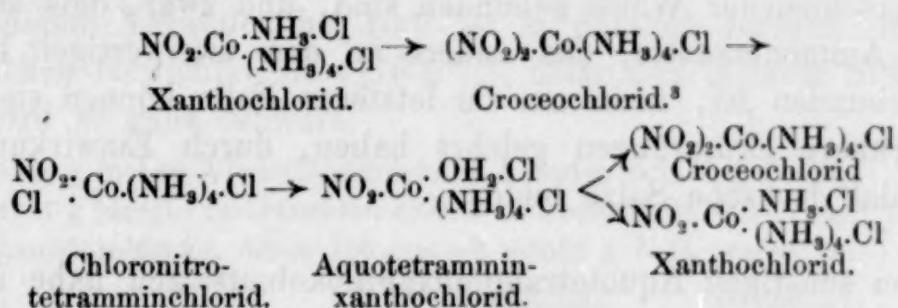
Gewöhnliches Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Fluorsiliciumwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung.

Wird das wasserfreie Chlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, so liefert es ein intensiv gelbbraunes Filtrat, das stark alkalisch reagiert, schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniaksalzen austreibt, und welches, mit Salzsäure übersättigt und dann mit 2 Vol. konz. Salzsäure versetzt, beim Abkühlen das wasserfreie Chlorid in gewöhnlicher Gestalt fast vollständig abscheidet. Die alkalische Flüssigkeit hält daher zweifellos das Aquotetramminxanthokobalhydrat. Das Chlorid läßt sich mit Ammoniak erhitzen ohne tiefer gehende Veränderung (vergl. S. 296). Wird die abgekühlte Flüssigkeit, nach Übersättigung mit Salzsäure, mit 2 Vol. konz. Salzsäure vermischt, so scheidet sich bald das wasserfreie Chlorid fast ganz vollständig und in gewöhnlicher Gestalt ab. Erhitzt man aber 1 g Chloronitrotetramminchlorid mit 2 g Salmiak, 15 ccm Wasser und etwas Ammoniak, so wird das Salz vollständig in gewöhnliches Xanthochlorid umgebildet, indem es 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Ammoniak vertauscht, genau wie ich das Aquotetramminchloropurpureochlorid in gewöhnliches Chloropurpureochlorid umbilden



konnte.<sup>1</sup> Das Xanthochlorid scheidet sich schon beim Erkalten teilweise, und beim Zusatz von Salzsäure fast vollständig ab. Aus 1 g Chloronitrochlorid lassen sich unschwer 0.9 g Xanthochlorid erhalten (Rechn. 1.07). Auf diese Weise lassen sich somit Croceosalze glatt in Xanthosalze umbilden, was sonst nicht der Fall ist.<sup>2</sup> Auch in Croceosalz läßt sich das Chloronitrotetramminchlorid leicht und fast quantitativ umbilden. Wird 1 g des Salzes mit 1 g Natriumnitrit und 10 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure erhitzt und dann anfangs wenig, und wenn das Aufbrausen von salpetriger Säure aufhört, etwa 10 ccm verdünnte Salpetersäure hinzugefügt, so scheidet sich sofort Croceonitrat in reichlicher Menge ab. Filtriert man nach 24 Stunden, wäscht mit verdünnter Salpetersäure salzsäurefrei und dann mit Weingeist unter Saugen säurefrei, so erhält man 1 g reines, lufttrockenes Croceonitrat (Rechn. 1.15). Sowohl das Xanthochlorid wie das Croceonitrat wurden durch ihre gewöhnlichen Reaktionen mit aller Schärfe identifiziert.

Man hat demnach folgende Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen:



Stellt man 2 g des wasserfreien Chlorids mit 20 ccm verdünntem Ammoniak in einem verschlossenen Glase hin, so verwandeln die dünnen Nadeln sich während einiger Stunden in tiefzinnroterrote Krystalle, welche, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, das basische Aquotetramminxanthochlorid darstellen. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich als kurze, rhombische Prismen, bald gerade abgeschnitten, bald durch ein Doma beendigt, aber selten gut ausgebildet. Neben Vitriolöl

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 42, 220.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 5, 166 oben.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 5, 160.

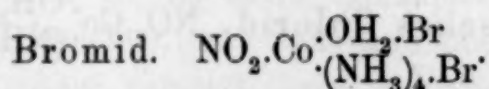
verliert das lufttrockene Salz nur schwache Spuren. Aber nachstehende Chlorbestimmung, welche Herr Kand. S. P. L. SÖRENSEN die Güte hatte auszuführen, zeigt sowohl, daß ein basisches Chlorid vorliegt, als auch daß dasselbe 1 Mol. Wasser enthält.

0.8024 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.4824 g AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
Cl . . . 35.5	14.58	14.87

Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser mit intensiv gelbroter Farbe und alkalischer Reaktion. Weingeist scheidet es aus der wässerigen Lösung vollständig in schön roten, kleinen, scharf begrenzten Krystalle ab. Aus Silbernitrat fällt die Lösung ein Gemenge von Chlorsilber und Silberoxyd. Mit Salzsäure schwach übersättigt und dann mit 2 Vol. konz. Salzsäure versetzt, scheidet die Lösung beim Abkühlen bald das wasserfreie Chlorid in gewöhnlicher Gestalt fast vollständig ab. Die Bildung dieses basischen Salzes beweist, daß die zwei Chloratome im Aquotetramminxanthokobaltchlorid, obwohl sie sich gegen Silbernitrat gleich verhalten, doch in ganz verschiedener Weise gebunden sind, und zwar, daß das eine an der Ammoniakkette, das andere an dem zweiwertigen Radikal  $\text{OH}_2$  gebunden ist, denn nur im letzteren Falle können sich, wie viele frühere Erfahrungen gelehrt haben, durch Einwirkung von Ammoniak basische Salze bilden.

Von sonstigen Aquotetramminxanthokobaltsalzen habe ich die folgenden etwas genauer untersucht.



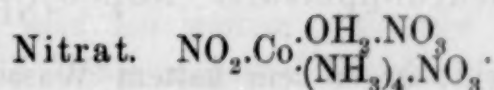
1 g wasserfreies Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, wird mit dem gleichem Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Der Niederschlag erscheint schnell, und die Fällung ist nach 24 Stunden annähernd vollständig. Mit halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, wog das Salz 1.35 g (Rechn. 1.44). Dunkel zinnoberrot. Über die Form s. S. 293. Verliert neben Vitriolöl sehr langsam (etwa 0.4 % in 24 Stunden), bei 90° in wenigen Stunden 1 Mol. Wasser.

0.4417 g (lufttrocken) verloren in 3 Stunden bei 90° 0.0246 g und dann in 24 Stunden kaum mehr. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden 0.4712 g AgBr erhalten, welche 0.3620 g AgCl ergaben und somit chlorfrei waren.



0.4324 g (dergl.) verloren neben Vitriolöl 0.0222 g und lieferten 0.1860 g  $\text{CoSO}_4$ .

		Rechnung:		Gefunden:
Co . . .	59	16.81	—	16.76
2Br . . .	160	45.58	45.49	—
H <sub>2</sub> O . . .	18	5.13	5.57	5.13

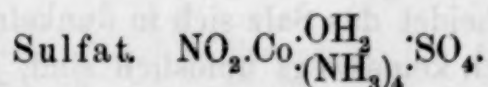


Aus 1 g wasserfreiem Chlorid wurden wie bei dem Bromid, nur unter Anwendung von 70 ccm verdünnter Salpetersäure, 1.0 g lufttrocknes Nitrat (Rechn. 1.29) erhalten. Braungelbe, scharf ausgebildete, mikroskopische, anscheinend regelmässige Oktaëder. Ziemlich schwer in kaltem Wasser mit braungelber Farbe löslich. Die Lösung giebt mit Ammoniumoxalat fast sogleich, mit Ammoniumsulfat nach einigem Stehen die gewöhnlichen Reaktionen. Das lufttrockene Nitrat verliert in 24 Stunden nichts neben Vitriolöl, aber in einigen Stunden bei 100° 5.92 % (Rechn. für  $1\text{H}_2\text{O}=5.72$ ) und hat dabei anscheinend keine tiefere Zersetzung erlitten; aber nach 24stündigem Verweilen bei 100° ist es deutlich zersetzt und zeigt erheblichen Gewichtsverlust (16.8 %); nach mehrtägigem Stehen bei 100° wird es ganz schwarz.

0.4220 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten 0.2063 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.4141 g (dergl.) verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc.<sup>1</sup> 11.50 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  waren.

		Rechnung:		Gefunden:
Co . . . .	59	18.73		18.63
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ . .	38	12.07		12.1



1 g Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, wird durch 10 ccm verdünnte Schwefelsäure sehr bald gefällt; nach 24 Stunden ist die Fällung annähernd vollständig. Ausbeute 1.0 g (Rechn. 1.18). Braungelb, glänzend krystallinisch; unter dem Mikroskop am häufigsten rhomboidale Tafeln von etwa 62°. Verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers in 24 Stunden neben Vitriolöl oder bei 90°. Sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

0.4491 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2451 g  $\text{CoSO}_4$  und verbrauchten 13.8 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.43106 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  waren.

<sup>1</sup> Vergl. Diese Zeitschr. 5, 161.

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . . 59	20.56	20.77
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ . . . 38	13.24	13.3
$\text{SO}_3$ . . . . 80	27.87	27.98

Platinchlorürdoppelsalz.  $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_2$ .

Aus 1 g Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, scheiden 15 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1:10) beim Umrühren bald rote Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, ziemlich lange, gewöhnlich gerade abgeschnittene Nadeln zeigen. Nach 24 Stunden wird filtriert und mit kaltem Wasser, worin das Salz jedoch nicht unlöslich ist, schliesslich mit Weingeist von 95° Tr., der nicht löst, gewaschen. Ausbeute 1.55 g (Rechn. 2.16). Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.4257 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach dem Schmelzen mit Soda etc. 0.4604 g AgCl und 0.2207 g Pt +  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (=51.84%; Rechn. 51.74%). Hieraus wurden 0.2822 g Pt +  $\text{CoSO}_4$  erhalten (=66.29%; Rechn. 66.29%), worin 0.1570 g Pt gefunden wurden.

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . . 59	11.17	11.19
Pt . . . . 195	36.93	36.88
4Cl . . . . 142	26.89	26.75

Goldchloriddoppelsalz.  $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Wie das Platinchlorürdoppelsalz erhalten, nur mit Anwendung von 18 ccm Natriumgoldchloridlösung, von welcher 1 ccm = 0.050 g Gold war. Beim Umrühren scheidet das Salz sich in dunkelroten Krystallen ab, die in Wasser jedoch keineswegs unlöslich sind, ja sich sogar etwas in Weingeist von 95° Tr. auflösen. Ausbeute an lufttrockenem Salze aus 1 g Chlorid 1.75 g (Rechn. 2.32). Unter dem Mikroskop zeigt es wohl ausgebildete, kurze, schief abgeschnittene, nicht selten rhomboëderähnliche Prismen. Verliert nichts neben Vitriolöl.

Man konnte erwarten, dass das Salz  $2\text{AuCl}_3$  enthalten sollte, jedoch hält auch Xanthokobaltgoldchlorid nur  $1\text{AuCl}_3$  auf 1 At. Co.

0.4231 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach dem Auflösen in heissem schwefelsauren Wasser mit schwefliger Säure 0.1448 g Au. Aus dem Filtrate wurden 0.5401 g AgCl erhalten.

	Rechnung:	Gefunden:
Au . . . . 197	34.84	34.98
5Cl . . . . 177.5	31.39	31.60



Diamminkobaltnitrit.  $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2}{(\text{NH}_3)_4} \cdot [(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2]_2$ .

Wird aus der kalt gesättigten Chloridlösung mittels einer vierprozentigen Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit fast sogleich abgeschieden, doch wird die Fällung nach 24stündigem Stehen vollständiger. Indessen wird bei weitem nicht die theoretische Ausbeute erhalten, weil das Salz in kaltem Wasser keineswegs unlöslich ist. Aus 1 g Chlorid wurden etwa 2 g Doppelsalz erhalten (Rechn. 3.05). Orangerot. Gestalt s. S. 294. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4185 g verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc. 43.4 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  waren, und lieferten 0.1330 g  $\text{Co}_6\text{O}_7$ .

	Rechnung:	Gefunden:
3Co . . . 177	23.76	24.15
$4\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ . 342	45.91	45.3

Oxalat.  $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2}{(\text{NH}_3)_4} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ .

Wird fast vollständig abgeschieden als feines, orangerotes Krystallpulver beim Vermischen der kalt gesättigten Chloridlösung mit Ammoniumoxalatlösung. Mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. 1 g wasserfreies Chlorid liefert unschwer 1.05 g Oxalat (Rechn. 1.14). Verliert nichts in 24 Stunden neben Vitriolöl.

0.4321 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2437 g  $\text{CoSO}_4$  und verbrauchten 27.2 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1815 g disponiblen Sauerstoff waren.

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . . 59	21.15	21.42
$\text{C}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ 110	39.43	39.3

### Zur Darstellung und Konstitution der Dinitrotriamminkobaltsalze.

In meiner letzten Mitteilung habe ich gezeigt, dass zwischen FR. ROSES Dichrokobaltchlorid, einem neuen roten Triamminkobaltnitrat und ERDMANN'S Triamminkobaltnitrit ein naher genetischer Zusammenhang besteht. Ich meinte sogar, die gegenseitige Stellung der Ammoniakgruppen in diesen Verbindungen angeben zu können,

und stellte z. B. für Dichrochlorid die rationelle Formel  $\text{Co.a.Cl}^{\text{.OH}_2\text{.Cl}}$ ,  
 $\text{.a.a.Cl}$

für das Triamminnitrit die Formel  $\text{Co.a.NO}_2^{\text{.NO}_2}$  ( $\text{a}=\text{NH}_3$ ) als die wahr-  
 $\text{.a.a.NO}_2$

scheinlichsten auf; die erste hauptsächlich, weil alle drei Chloratome des Dichrochlorids schon in der kalt und frisch bereiteten Lösung durch Silbernitrat sofort abgeschieden wurden, die letzte hauptsächlich, weil das Triamminnitrit sich, obwohl nicht eben leicht, in Xanthochlorid umbilden liefs. Das erste Argument hat indessen erheblich an Gewicht verloren, seitdem es sich gezeigt hat, daß das Chlornitrotetramminkobaltchlorid ein Chloratom enthält, welches, obwohl an Kobalt gebunden, doch sowohl durch wässrige wie durch absolutalkoholische Lösung von Silbernitrat gefällt wird. Und in Bezug auf den Übergang des Triamminnitrites in Xanthochlorid werden unten Thatsachen angeführt, welche zeigen, daß dieser Prozeß in zwei Phasen verläuft, wodurch eine ganz andere Deutung jener Umbildung geboten wird. Während ich früher aus dem Übergang in Xanthosalz schlofs, daß die eine Nitrogruppe des Triamminnitrits stärker, oder richtiger in einer für Doppelzersetzung weniger zugänglichen Weise, gebunden war als die zwei anderen — und unter dieser Voraussetzung ist allerdings nur die oben angeführte Formel wahrscheinlich — so haben neuere Versuche mir gelehrt, daß das Triamminnitrit im Gegenteil eine Nitrogruppe enthält, die der Doppelzersetzung leichter zugänglich ist als die beiden anderen, dass mit anderen Worten dieses Salz das Nitrit einer Reihe Dinitrotriamminkobaltsalze darstellt, welches durch einfache Doppelzersetzung aus dem Chlorid, dem Bromid, dem Sulfat, dem Nitrat, dem Chloroplatinat derselben Reihe entsteht und nur dadurch ein eigentümliches Verhalten gegen Reagentien zeigt, daß es eines der schwerlöslichsten dieser im ganzen leichtlöslichen Reihe von Salzen ist. Auch dieses liefs sich indessen noch mit meiner oben angeführten Konstitutionsformel des Triamminnitrites vereinigen, wenn man bedenkt, wie häufig zwei mit einander verbundene Nitrogruppen wie ein einheitliches Ganze wirken, und wenn man das ganz ähnliche Verhalten der Pentamminsulfato- und Pentamminkarbonatosalze berücksichtigt. Indessen wird im folgenden nachgewiesen werden, daß die Dinitrotriamminsalze ganz leicht Ammoniak aufnehmen und dadurch quantitativ in Flavokobaltsalze übergehen, und da die letzteren zweifellos



die Konstitution  $\begin{smallmatrix} \text{.NO}_2 \\ \text{Co.NO}_2 \\ \text{.a.a.a.a.X} \end{smallmatrix}$  haben, so können die ersteren nicht

$\begin{smallmatrix} \text{.NO}_2 \\ \text{Co.a.NO}_2 \\ \text{.a.a.X} \end{smallmatrix} >$  konstituiert sein, sie müssen eine dreigliederige Ammoniak-

gruppe enthalten, das Nitrit muß somit  $\begin{smallmatrix} \text{.NO}_2 \\ \text{Co.NO}_2 \\ \text{.a.a.a.NO}_2 \end{smallmatrix}$  sein und sein

Übergang in Xanthochlorid durch Flavochlorid als Zwischenglied stattfinden.

Inzwischen haben WERNER und MIOLATI<sup>1</sup> eine sehr interessante Untersuchung über die Leitungsfähigkeit einiger Metallammoniaksalze veröffentlicht, welche von einer ganz neuen Seite die von mir entwickelte Auffassung über die Konstitution der Luteo-, der Penta- und Tetramminroseo-, der Penta- und Tetramminpurpureosalze sowie meine Nachweisung des leichten Überganges mancher Purpureosalze in Roseosalze vollständig bestätigen. Besonders verleihen sie auch meiner Anschauung über die Substitution von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{OH}_2$  eine neue und gewichtige Stütze. Nur das Triamminkobaltnitrit von ERDMANN hat ihnen Resultate geliefert, welche nicht wohl mit dem im folgenden anzuführenden chemischen Verhalten dieser Verbindung übereinstimmen. Hierzu muß doch bemerkt werden, daß die von WERNER und MIOLATI untersuchte Probe dieses nach ERDMANN'S Angabe dargestellten Salzes nicht identifiziert worden ist, was überhaupt vor meiner Untersuchung desselben nicht möglich war, — daß WERNER und MIOLATI sich nur durch eine Kobaltbestimmung in Bezug auf die Zusammensetzung desselben vergewissert haben, — daß dies aber bei weitem nicht hinreicht, das Salz zu identifizieren, weil acht andere Salze, wie ich später darlegte, dieselbe empirische Formel haben, und weil diese sämtlich Doppelsalze sind, welche vielleicht eben als solche eine minimale Leitfähigkeit besitzen werden, — daß GIBBS und ich selber bei meinen vielfachen Versuchen, nach ERDMANN'S Verfahren das Salz darzustellen, nur wenig oder nichts davon erhalten konnten; schließlic daß ich nicht bezweifle, daß das Salz in der von WERNER und MIOLATI beschriebenen Gestalt unter Umständen auftreten kann, daß ich es jedoch niemals in dieser Form erhalten habe. Ich ersuche deshalb die genannten Herren, eine

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 12, 1.

Probe ihres Triamminkobaltnitrites auf die von mir<sup>1</sup> angegebene Weise in Dichrokobaltchlorid überzuführen. 1 g des Nitrites soll 0.7 bis 0.75 g reines Dichrochlorid liefern. Bevor ein solcher Beweis für die Identität des von WERNER und MIOLATI untersuchten Salzes mit dem von GIBBS und mir untersuchten vorliegt, lassen sich überhaupt keine Schlusfolgerungen aus ihren Messungen der Leitfähigkeit des Salzes ziehen.

Wie es sich nun hiermit verhalten mag, wird im folgenden nachgewiesen werden, daß nämlich Dinitrotriamminsalze von der Art, welche WERNER von meiner Theorie forderte,<sup>2</sup> und deren Existenzunfähigkeit ihm ein gewichtiges Argument für die Unzulässlichkeit meiner Theorie war, wirklich existieren, und daß sie, wie ich vorauszusagen wagte,<sup>3</sup> einen wesentlich verschiedenen Charakter von denen zeigen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salzreihe ist das

Dinitrotriamminkobaltnitrit,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$ ,

welches ich in meinem letzten Aufsätze als Triamminnitrit beschrieb und über dessen Identität mit dem Salze von GIBBS<sup>4</sup> sicherlich kein Zweifel obwalten kann, wogegen es vorläufig zweifelhaft bleibt, ob dasselbe mit ERDMANN'S Triamminnitrit identisch ist. Zur Darstellung desselben habe ich wesentlich das früher angegebene<sup>5</sup> Verfahren angewandt, nämlich Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Kobaltchlorid, Natriumnitrit und Salmiak. Wie ich schon a. a. O. hervorgehoben habe, ist die Ammoniakmenge hier von ausnehmender Wichtigkeit.<sup>6</sup> Überhaupt dürfte es selten sein, daß derselbe Prozeß unter wenig abgeänderten Bedingungen so verschieden verläuft wie hier. Ich habe ihn daher etwas genauer untersucht, indem ich immer so verfuhr, daß 20 g Salmiak und 27 g krystallisiertes (etwa 95 %iges) Natriumnitrit zusammen in 150 ccm kaltem Wasser gelöst wurden. Dazu wurden variierende Mengen 20 %iger Ammoniakflüssigkeit gefügt und zuletzt eine Lösung von 10 g Kobaltkarbonat in der eben

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 193.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 3, 273. Zeitschr. phys. Chem. 12, 39.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 5, 149.

<sup>4</sup> Proceed. Amer. Acad. (1873) 10, 14.

<sup>5</sup> Diese Zeitschr. 5, 192.

<sup>6</sup> Um so mehr muß ich bedauern, daß sich eben in der Beziehung a. a. O. ein paar Fehler (wahrscheinlich Schreibfehler) eingeschlichen haben. S. 192 Zeile 4 soll 10 ccm 20 %iges Ammoniak statt 5, Zeile 10 soll 20 statt 10 stehen.



nötigen Menge siedender verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung wurde immer von einem geringen Überschuss an Kobaltkarbonat abfiltriert und, nach dem Erkalten, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Dann wurde ein ziemlich rascher Luftstrom durch das Gemisch etwa vier Stunden lang gesogen, wenn anderes nicht ausdrücklich angegeben. Hier spielen sich nun je nach der Ammoniakmenge folgende Reaktionen ab:

- I.  $\text{CoCl}_2 + 5\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O} =$   
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_4)_3$   
 Ammoniumkobaltidnitrit.
- II.  $\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} =$   
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_4$   
 Ammoniumdiamminkobaltnitrit.
- III.  $\text{CoCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} =$   
 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2$   
 Dinitrotriamminkobaltnitrit.
- IV.  $\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_2 + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} =$   
 $\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$   
 Croceokobaltchlorid.
- V.  $\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{O} = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$   
 Xanthokobaltchlorid.
- VI.  $2\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{O} =$   
 $4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + (\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2$   
 Croceodiamminkobaltnitrit.

Die Reaktion VI. ist nur eine Kombination von II. und IV. Hinzu kommt noch eine siebente, die sich bei sehr überschüssigem Ammoniak vollzieht, indem sich eine mit sehr dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe leicht lösliche Verbindung bildet, welche ich nicht isolieren konnte, als deren Zersetzungsprodukt aber wieder Triamminnitrit in reichlicher Menge auftritt.

Allerdings verläuft keine der angegebenen Reaktionen rein; jedoch lassen sich unschwer bei zweckmäßiger Variation der Ammoniakmenge das eine oder das andere obiger Reaktionsprodukte in weit überwiegender Menge erhalten. Weniger als 5 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  auf 1 Atom Co (was den oben angegebenen Gewichtsmengen annähernd entspricht) lassen sich mit Vorteil nicht verwenden: entweder erhält man ein komplizierteres Gemenge von Reaktionsprodukten, oder es scheidet sich (schon bei 3 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  auf 1 Co) eine große Menge des Kobaltes als grünes Oxyduloxhydrat aus.

I. Die erste Reaktion geht, wie schon ERDMANN<sup>1</sup> nachwies, in stark essigsaurer Lösung vor sich.

II. Die zweite findet nach ERDMANN<sup>2</sup> in neutraler Lösung statt. Indessen geht der Prozess, wie ich später<sup>3</sup> nachwies, auch in schwach essigsaurer Lösung nach dieser Gleichung vor sich, obwohl sich in beiden Fällen gleichzeitig immer etwas Ammoniumkobaltnitrit bildet. Die Bildung dieses unlöslichen, pulverigen Nebenproduktes wird jedoch fast vollständig vorgebeugt, wenn man, statt die Lösung schwach essigsauer oder neutral zu verwenden, zu obigem Gemenge von Salmiak und Natriumnitrit 5 ccm 20 %ige Ammoniakflüssigkeit fügt. Saugt man während einer halben Stunde<sup>4</sup> ziemlich rasch Luft durch die Flüssigkeit und stellt sie dann in offener Schale zum Verdunsten im Zuge hin, so scheidet sich schon im Verlauf von zwölf Stunden eine reichliche Menge brauner Krystalle ab, deren Menge bei weiterem Verdunsten zunimmt. Sie bestehen aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit, welches in der salzreichen Mutterlauge fast unlöslich ist. Man wäscht mit kaltem Wasser, bis die Chlorreaktion schwach wird, wobei sich noch nicht viel Diamminnitrit löst. Dann wird letzteres Salz mit lauwarmem Wasser ausgezogen, bis das Filtrat mit Silbernitrat nur noch einen geringen Niederschlag von Silberdiamminnitrit giebt, und es krystallisiert dann beim Verdunsten der verdünnten Lösung in gelinder Wärme und Stehenlassen der konzentrierten in der Kälte, in schönen, grossen, blanken Krystallen. Auf dem Filtrum bleibt ein wenig Dinitrotriamminnitrit, das in heissem, schwach essigsaurem Wasser gelöst wird und sich beim Stehen der Lösung in prachtvoll goldglänzenden rhombischen Tafeln ausscheidet. Hiervon wird jedoch nur etwa 1 g erhalten. Dagegen erhielt ich in mehreren Versuchen 12—14 g Ammoniumdiamminnitrit. Mit 5 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt, ist der Prozess daher zur Darstellung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit sehr geeignet. Aus letzterem erhält man leicht das entsprechende Kaliumsalz: Löst man 4 g des Ammoniumsalzes unter Erwärmen in 25 ccm Wasser auf und versetzt mit 10 ccm Kaliumacetatlösung (1:5), so scheiden sich bei ruhigem Erkalten bald grosse Krystalle

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* (1866) 97, 404.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* (1866) 97, 410.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 5, 191.

<sup>4</sup> Auch bei 3—4stündigem Durchsaugen von Luft scheiden sich nur verhältnismässig wenig Krystalle ab, welche wesentlich aus Dinitrotriamminnitrit bestehen, aber doch auch Ammoniumdiamminnitrit enthalten.



des Kaliumsalzes ab. Nach 24 Stunden werden sie mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen. So werden leicht 3.8 g Kaliumsalz erhalten, und beim Verdunsten der Mutterlauge können noch ein paar Decigramm gewonnen werden.

, III. Wendet man dagegen 12 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit an und saugt während drei Stunden Luft durch das Gemenge, so scheidet sich ein reichlicher, bräunlich gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Wird derselbe abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion des Filtrats nur schwach ist, so zeigt es sich, daß hier gar kein Ammoniumdiamminkobaltnitrit gebildet worden ist. Die Krystalle bestehen fast ausschließlich aus Dinitrotriamminnitrit, doch enthalten sie auch etwas Croceokobaldiamminkobaltnitrit (nach VI. gebildet). Werden sie auf dem Filtrum in heißem, schwach essigsauerm Wasser gelöst, so bleibt das schwerlösliche Croceosalz grösstenteils ungelöst. Das heiße Filtrat scheidet bei 24-stündigem Stehen das Dinitrotriamminnitrit in ziemlich grossen braungelben Blättern ab, von welchen noch vorhandenes gelbes, fast pulveriges Croceosalz leicht abgeschlemmt werden kann. So werden 8—10 g fast ganz reines Triamminnitrit<sup>1</sup> erhalten und nur 0,5—1,5 g Croceodiamminnitrit. Mit 12 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt, eignet der Prozess sich somit besonders zur Darstellung von Dinitrotriamminkobaltnitrit<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> 1 g desselben lieferte 0.7—0.75 g Dichrochlorid.

<sup>2</sup> Wendet man nur 100 statt 150 ccm Wasser an, so ist der Vorgang derselbe; doch scheint etwas weniger Triamminnitrit und etwas mehr Croceodiamminnitrit gebildet zu werden. Mit 4 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (d. h. 16 g Salmiak und 21.6 g Natriumnitrit) statt 5 (und mit 150 ccm Wasser) erhält man entschieden weniger Triamminnitrit (etwa 6 g) und mehr Croceodiamminnitrit (3—4 g). Mit 3 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (d. h. 12 g Salmiak und 16.2 g Natriumnitrit), somit der nach Gleichung III berechneten Menge, entsteht bald ein grüner Niederschlag, dem sich jedoch bald kleine bräunlichgelbe Krystalle beimischen. Wird der Niederschlag nach dreistündigem Durchsaugen von Luft abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, so dauert es auffallend lange, bevor das Waschwasser chlorfrei wird. Der ausgewaschene Niederschlag, mit heißem Wasser ausgezogen und in einige Cubikcentimeter Essigsäure hineinfltriert, liefert eine gelbbraune Lösung, die beim Stehen ziemlich grosse Krystalle von Triamminnitrit liefert (etwa 3.5 g) nebst etwas Croceodiamminnitrit, das leicht fast vollständig abgeschlemmt werden kann. Wird in letztem Versuche die Salmiakmenge vermindert, so treten wieder ganz andere Verhältnisse ein. Nimmt man z. B. auf 10 g Kobaltkarbonat (wie gewöhnlich in Salzsäure gelöst) 8 g Salmiak, 16.2 g Natriumnitrit, 100 g Wasser und 12 ccm 20%iges Ammoniak, so bildet sich in offener Schale bald ein grüner Niederschlag, der sich jedoch bei 2—3stündigem Stehen in ein amorphes, chamoisrotes Salz, mit

Aber zu diesem Zwecke ist die Vorschrift genau zu befolgen. In einem Versuche, welcher mit der fünffachen Menge angestellt wurde und wo während etwa der fünffachen Zeit (18 Stunden) Luft durch das Gemenge gesogen wurde, erhielt man allerdings eine sehr große Ausbeute an braunen Krystallen (etwa 75 g), dieselben bestanden aber fast ausschließlich aus dem schwerlöslichen Croceodiamminnitrit und enthielten nur Spuren von dem isomeren Dinitrotriamminnitrit.

IV. Wendet man 30 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit an und saugt während 4 Stunden Luft durch die Flüssigkeit, in der sich ein sehr reichlicher Niederschlag von bräunlichgelben Krystallen bildet, so besteht derselbe hauptsächlich von Croceokobaltchlorid. Die dunkle, salzreiche Mutterlauge scheint fast kein Croceosalz zu enthalten. Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat sogleich reichlich rot und krystallinisch durch Kaliumbijdodid, und beim Umrühren gelb und krystallinisch durch Ammoniumsulfat (1:5) gefällt wurde. Xanthosalz schien hier gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge gebildet zu sein; denn auch die ersten Auszüge des einigermaßen ausgewaschenen Salzes wurden durch Ammoniumoxalat gar nicht gefällt. Der gewaschene Niederschlag löst sich ziemlich leicht in Wasser von 40°, und zwar wurde alles gleich leicht gelöst, so daß hier weder Dinitrotriamminnitrit noch Croceodiamminnitrit vorhanden sein konnte. Bei Fällung der Lösung mit Ammoniumsulfat wurde Croceosulfat sogleich und in reichlicher Menge abgeschieden. Dasselbe wurde nach 24 Stunden abfiltriert, mit kaltem Wasser und schließlich mit Weingeist gewaschen, und zwar wog das lufttrockene Salz bei verschiedenen Versuchen 8—10 g. Mit 30 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt eignet sich die Reaktion daher gut zur Darstellung von Croceokobaltsulfat. Hier-

---

etwas Croceodiamminnitrit gemengt, umbildet. Das letztere tritt in Nadeln auf, und davon kann das blaßrote Salz, welches in Wasser unlöslich ist, recht gut abgeschlemmt werden. Werden nur 10 statt 12 ccm Ammoniak verwendet, so bildet sich bei halbstündigem Stehen in offener Schale nur das chamoisrote Salz. Wird dann filtriert und ausgewaschen, so erhält man das Salz rein. Dasselbe zeigt das Verhalten der Kobaltosalze, enthält kein Ammoniak und kein Chlor, dagegen salpetrige Säure. Es ist in der That ein bisher unbekanntes basisches, salpetrigsaures Kobaltoxydul von der Zusammensetzung  $4\text{CoO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  (gefunden von S. P. L. SÖRENSEN: 70.3%  $\text{CoO}$ , 17.6%  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; Rechnung 69.7 und 17.7%).



mit kann verglichen werden, daß nach GIBBS<sup>1</sup> Croceonitrat bei Oxydation einer mit Ammoniumnitrat und einer stark ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrit versetzten Lösung von Kobaltchlorid entsteht.

Auch beim bloßen Stehenlassen des obigen Gemenges von Salmiak, Natriumnitrit, Kobaltchlorid und 30 ccm Ammoniakflüssigkeit in offener Schale hatte sich nach 12 Stunden eine reichliche Menge langer gelber Nadeln gebildet. Abfiltriert und wie oben gewaschen, erwies das Salz sich jedoch xanthochloridhaltig, aber nach Waschen mit kaltem Wasser, bis der Auszug durch Ammoniumoxalat selbst beim Schütteln, und durch Kaliumplatinchlorür auch beim Stehen nur schwach gefällt ward, und wonach somit nur Spuren von Xanthosalz zugegen sein konnten, gab das Ungelöste, wie oben behandelt, etwa 8 g reines Croceosulfat. Wendet man aber in letztem Versuche nur 15 ccm Ammoniak an und läßt die Schale offen etwa 48 Stunden stehen, so erhält man nur 1—2 g Croceosulfat, aber 8—10 g Croceodiamminnitrit, nach Gleichung VI gebildet.

Wendet man 100 ccm 20%iges Ammoniak an und saugt während drei Stunden Luft durch die Flüssigkeit, so werden keine Krystalle abgeschieden, sondern nur eine sehr dunkelbraune, fast schwarze, etwas dickliche Lösung erhalten. Läßt man dieselbe in offener Schale im Zuge stehen, bis alles Ammoniak und etwa die Hälfte des Wassers verdunstet ist, so bleibt eine reichliche Menge gelbbrauner Krystalle zurück. Dieselben werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis der Auszug durch Ammoniumoxalat gefällt wird, dann die Waschflüssigkeit für sich gesammelt bis zum Aufhören der Chlorreaktion. Aus diesem letzteren Auszuge kann durch Salpetersäure etwas Xanthonitrat abgeschieden werden. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Triamminnitrit, das wie oben (S. 304) durch heisses essigsaures Wasser von etwas schwerlöslichem Croceodiamminnitrit (1—2 g) getrennt wird und beim Stehen und Erkalten der Lösung in gewöhnlicher Gestalt auskrystallisiert. Auch hier ist die Ausbeute an fast reinem Triamminnitrit 8—9 g. Auch in dieser Gestalt eignet der Prozeß sich somit zur Darstellung von Dinitrotriamminnitrit.

Xanthosalz in einigermaßen erheblicher Menge darzustellen, gelingt nicht bei obigem Verhältnis zwischen Salmiak und Natrium-

<sup>1</sup> *Proceed. Amer. Acad.* (1875) 10, 1 und 2.

nitrit. Bei Verminderung der Menge des letzten, z. B. bei Anwendung von 20 g Salmiak, 6 g Natriumnitrit, 25 ccm 20%igem Ammoniak auf 10 g als Chlorid gelöstes Kobaltkarbonat erhielt ich indessen 8—9 g Xanthonitrat und sonst nur 1—2 g Croceosulfat.

Zur Darstellung des Dinitrotriamminnitrits arbeitet man am besten nach S. 304—306. Bei einiger Übung gelingt es unschwer, bei fraktionierter Lösung in heissem essigsaurem Wasser und Stehenlassen der Lösung das Salz fast ganz frei von dem schwerlöslichen Croceodiamminnitrit zu erhalten. Jedenfalls kann man die gepulverten Krystalle auf ein Filter bringen und mit essigsaurem Wasser von etwa 90° wieder auflösen, bis das Filtrat deutlich heller wird. Das dann Ausrystallisierte ist gewöhnlich ganz rein.

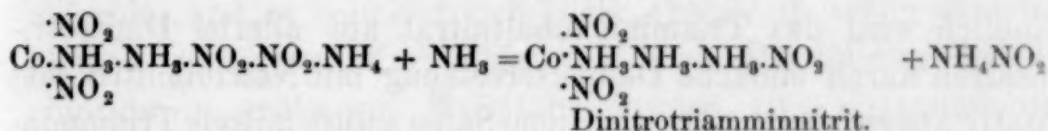
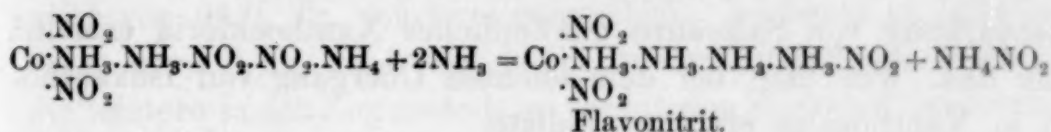
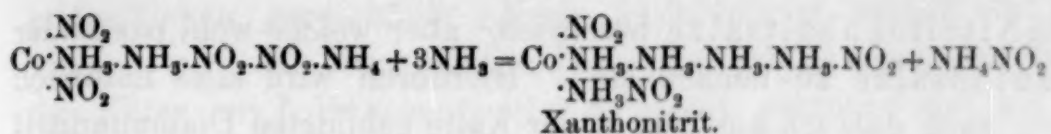
Indessen habe ich auch eine andere Darstellungsweise aufgefunden, nach welcher das Salz sogleich rein erhalten wird. In meiner letzten Mitteilung zeigte ich, daß Ammoniumdiamminkobaltnitrit, in der Kälte mit Ammoniak versetzt, beim Stehenlassen Xanthokobaltdiamminkobaltnitrit bildete,<sup>1</sup> und daß es, auf passende Weise in der Hitze mit Ammoniak behandelt, Flavodiamminnitrit lieferte.<sup>2</sup> Später habe ich gefunden, daß man bei längerem Erwärmen mit Ammoniak Dinitrotriamminnitrit in reinem Zustande erhält. Zu diesem Zwecke werden 10 g Ammoniumdiamminnitrit in 120 ccm lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung, mit 6 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit versetzt, auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Bei freiwilligem Erkalten des Wasserbades scheidet sich dann das Triamminnitrit in reichlicher Menge ab in glänzenden, gelbbraunen, rhombischen Tafeln, deren vier Seiten gewöhnlich durch Domen zugeschärft sind. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, ist das Salz rein. Ausbeute 6.7 g (Rechn. 8.4). 1 g lieferte 0.75 mikroskopisch reines Dichrochlorid.

Sieht man von der sekundären Reaktion ab, durch welche die aus Ammoniumdiamminnitrit durch Ammoniakaufnahme entstehenden Xantho- und Flavosalze in die Diamminnitrite dieser Salzbasen übergehen, so hat man für diese Umsetzungen folgende einfachen Gleichungen:

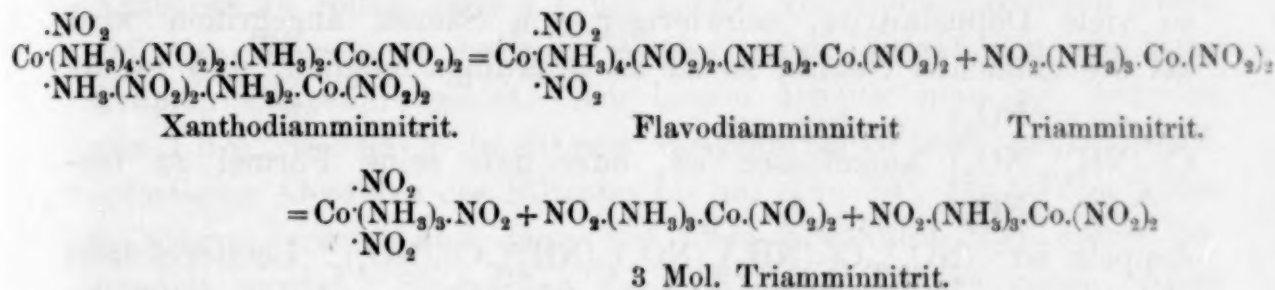
<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 183.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 5, 182, wo Zeile 2 v. u. die Worte: „in 25 ccm lauwarmem Wasser gelöst“ ausgefallen sind.





Es scheint doch wenig wahrscheinlich, daß Ammoniumdiamminnitrit in der Kälte 3, bei kürzerem Erwärmen nur 2, und bei längerem nur 1 Mol. Ammoniak aufnehmen sollte. Weit natürlicher wäre ein Spaltungsvorgang:



Der letzte dieser Spaltungsprozesse (Flavodiamminnitrit in 2 Mol. Triamminnitrit) geschieht in der That leicht: Erhitzt man die gemischten Lösungen von 1.1 g Ammoniumdiamminnitrit in 25 ccm heißem Wasser und von 1 g Flavonitrat in 10 ccm heißem Wasser und  $\frac{1}{2}$  ccm Essigsäure eine halbe Stunde in siedendem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten Triamminnitrit in reichlicher Menge ab. In einem Versuch erhielt ich 1.7 g des letzteren Salzes, welche wie gewöhnlich 0.85 g reines Dichrochlorid ergaben. Dagegen ist es mir nicht gelungen, Xanthodiamminnitrit auf die oben angedeutete Weise zu zersetzen,<sup>1</sup> und da es sich überhaupt gezeigt hat, daß die Xanthosalze nicht derselben Reihe wie die Flavo-, sondern zu derselben wie die Croceosalze gehören (vgl. oben S. 295), so vermute ich, daß das bei obigem Prozesse ursprünglich gebildete Salz nicht das gewöhnliche Xanthodiamminnitrit ist, sondern das Diamminnitrit der labilen Form der Xanthosalze, welche ich früher unter dem

<sup>1</sup> 1 g wurde in 50 ccm heißem Wasser und etwas Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde gehalten, krystallisierte aber beim Erkalten unverändert und mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften wieder heraus.

Namen Nitritokobaltsalze beschrieb,<sup>1</sup> aber welche wohl passender Isoxanthosalze zu nennen sind. Hierdurch wird alles natürlich erklärt; auch dafs ich aus dem in der Kälte gebildeten Diamminnitrit bei Einwirkung von Salzsäure gewöhnliches Xanthochlorid erhielt,<sup>2</sup> ist nur das, was man bei dem leichten Übergang von Isoxanthosalzen in Xanthosalze erwarten mußte.

Endlich wird das Triamminkobaltnitrat aus allerlei Dinitrotriamminsalzen durch einfache Doppelzersetzung mit Natriumnitrit fast quantitativ abgeschieden. Da aber jene Salze selbst mittels Triamminnitrit dargestellt werden müssen, so hat diese Darstellungsweise der Verbindung nur theoretisches Interesse, indem sie zeigt, dafs das Salz einfach als das Nitrit der Dinitrotriamminkobaltreihe aufzufassen ist. Weil es aber etwas eigentümlich erscheint, dafs das Nitrit weit schwerer löslich als die anderen Salze ist, und da das Salz, wie so viele Doppelnitrite, schwieriger von Säuren angegriffen wird als die einfachen Nitrite, so ist es allerdings möglich, dafs es als

$\text{Co.} \left( \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)$  aufzufassen ist, oder dafs seine Formel zu verdoppeln ist:

$(\text{NO}_2)_2.\text{Co.}(\text{NH}_3)_3.(\text{NO}_2)_2.(\text{NH}_3)_3.\text{Co.}(\text{NO}_2)_2$ . Letzteres läßt sich eben wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes, kaum durch die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung darthun. Aber sofern die von WERNER und MIOLATI bestimmte Leitfähigkeit sich wirklich auf dieses Salz bezieht, wird man allerdings hierin eine Stütze für eine der obigen Annahmen finden können. Eben bei einem salpetrigsauren Salze wird solches nicht auffallen.

Dinitrotriamminkobaltchlorid.  $(\text{NO}_2)_2.\text{Co.NH}_3.\text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl}$ .

Löst man 1 g Triamminnitrit beim Erwärmen mit 25 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und versetzt das heiße Filtrat mit  $\frac{1}{2}$  Vol. konz. Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit braunrot und scheidet bei schnellem Abkühlen allmählich das Dinitrotriamminchlorid als krystallinisches, intensiv bräunlichrotes Salz ab, das sich unter dem Mikroskop als aus quadratischen Tafeln, gewöhnlich an allen Ecken gleichmäfsig abgeschnitten, bestehend zeigt. Dickere Tafeln zeigen gewöhnlich alle Seiten durch Pyra-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 172.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 5, 183.



midenflächen zugeschärft. Nach 24 stündigem Stehen in kaltem Wasser wird die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, das Salz auf das Filter mit halbkonzentrierter Salzsäure gebracht und mit Weingeist von 95% Tr. säurefrei gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Salze etwa 0.4 g, denn viel bleibt in der Mutterlauge gelöst. Wird die letztere in den Zug gestellt, so verdunsten Stickstoff-oxyde und -oxychloride, und es scheidet sich Dichrochlorid in schön ausgebildeten, kleinen schwarzen Krystallen ab. Zur Darstellung des Dinitrochlorids in größerem Mafsstabe werden 10 g Triamminnitrit mit 100 ccm halbverdünnter Salzsäure zerrieben und damit unter zeitweiligem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Es ist dann fast vollständig in einen rotbraunen Krystallsand verwandelt. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter, wäscht ein paar Mal mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist und trocknet neben Vitriolöl. Ausbeute an rohem Salz 7.1 bis 7.3 g. Zur Reinigung wird dieses auf dem Filtrum in heißem Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure gelöst. Am besten arbeitet man mit Anteilen von 1.5 g, welche je in 20 ccm essigsauerm Wasser gelöst, nach sofortigem Abkühlen des Filtrates bis auf etwa 50°, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und dann wie oben abgekühlt und weiter behandelt werden. So werden aus der obigen Menge rohen Salzes etwa 5 g reines, schön glänzendes, fast zinnoberrotes Salz erhalten, das oftmals in mehrere Millimeter breiten Tafeln auftritt. Durch diese Reinigung erreicht man, dafs das noch vorhandene Triamminnitrit (unter dem Mikroskop deutlich erkennbar) teilweise ungelöst zurückbleibt, und dafs das gelöste in Dinitrochlorid umgebildet wird. Auch beim Verdunsten der schwach essigsauen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Zug krystallisiert das Salz in mehrere Millimeter breiten, quadratischen Tafeln. Es ist wasserfrei und verliert in lufttrockenem Zustande nichts neben Vitriolöl und nur Spuren in fünf Stunden bei 90°; bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur zersetzt es sich allmählich, wird nach mehreren Tagen blass lilafarben, fast weiß, und verliert dabei erheblich (gegen 40%) an Gewicht.

0.4180 g (neben Vitriolöl getrocknet) wurden beim Kochen mit Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdunstet, bis zum Verdampfen des Salmiaks erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure eingetrocknet und schwach geglüht. Erhalten wurden 0.2724 g  $\text{CoSO}_4$ , das nach dem Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen das Gewicht nicht änderte, d. h. 65.30%  $\text{CoSO}_4$  (Rechn. 65.22%). Enthielt das Salz 1 Mol. Wasser, so dürften nur 60.67%  $\text{CoSO}_4$  gefunden werden.

0.4239 g (andere Darstellung) ergaben auf die nämliche Weise 0.2778 g

CoSO<sub>4</sub>, das nach dem Befeuchten mit konz. Schwefelsäure etc. 0.2766 g wogen = 65.44 % (Mittel) CoSO<sub>4</sub>.

0.4224 g lieferten nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2511 g AgCl.

0.3424 g verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc. 24.7 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waren.

	Rechnung:	Gefunden:
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . 76	32.00	31.5
Co . . . 59	24.84	24.86 24.91
Cl . . . 35.5	14.95	14.71

In kaltem Wasser löst sich das Salz ziemlich schwer mit rotgelber Farbe, weit leichter bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure (das Nitrat ist sehr leicht löslich). Aus der so frisch und kalt bereiteten Lösung scheidet Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber ab:

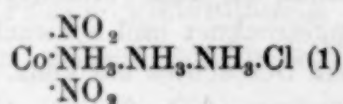
0.4405 g ergaben so 0.2647 g AgCl (= 14.87 % Chlor).

In heißem Wasser, welches, um Zersetzung vorzubeugen, am besten mit einigen Tropfen Essigsäure zu versetzen ist, löst sich das Salz leicht mit intensiv braunroter Farbe. Aus dieser Lösung scheidet wässriges Natriumnitrit fast sogleich Triamminnitrit in reichlicher Menge ab, und zwar beim Erkalten und Stehen so vollständig, wie es die Löslichkeit des Niederschlages gestattet. Aus 2 g Dinitrochlorid wurden 1,95 g Dinitronitrit gewonnen (Rechn. 2,09). Dasselbe zeigt, besonders nach Umkrystallisieren, die gewöhnlichen mikroskopischen Formen (rhombische Tafeln von 116°). 1 g davon lieferte 0,75 g mikroskopreines Dichrochlorid. Außerdem ergaben:

0.4349 g des so erhaltenen, nicht umkrystallisierten Triamminnitrits, welche in lufttrockenem Zustande nur schwache Spuren neben Vitriolöl verloren hatten, auf dieselbe Weise wie das Chlorid behandelt, 0.2729 g CoSO<sub>4</sub> = 23.90 % Co (Rechn. 23.79 %), so daß von einem wasserhaltigen Salz keine Rede sein kann.

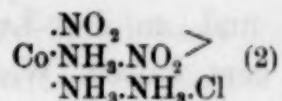
Wird das Dinitrochlorid mit 10 Thn. konz. Salzsäure auf dieselbe Weise wie das Triamminnitrit erwärmt, so liefert es annähernd die berechnete Menge Dichrochlorid. Aus 1 g wurden 0,8 g erhalten (Rechn. 0,99).

Das Dinitrochlorid ist somit zweifellos eine intermediäre Verbindung zwischen Triamminnitrit und Dichrochlorid, und alle 3 Salze müssen analog konstituiert sein. Schon aus dem hier Angeführten scheint zu folgen, daß das Dinitrochlorid als:

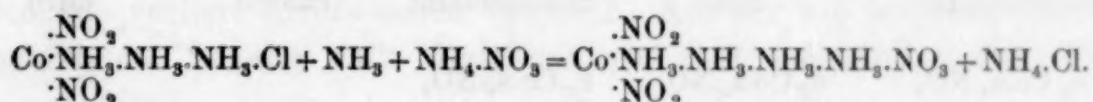


aufgefaßt werden muß, doch ist, wie ich schon oben (S. 300 und 301) erörterte, eine Konstitution wie die nachstehende:

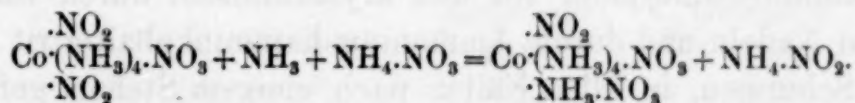




nicht ganz ausgeschlossen. Das folgende Verhalten des Salzes beweist aber, daß dasselbe eine dreigliedrige Ammoniakgruppe enthält. Erwärmt man 1 g Dinitrochlorid mit 20 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak in einigen Minuten bis gegen Kochen, so wird alles mit Leichtigkeit gelöst. Nach schnellem Abkühlen der Flüssigkeit wird sie mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt, worauf sich beim Abkühlen und Umrühren (saures) Flavokobaltnitrat in reichlicher Menge abscheidet. Auf gewöhnliche Weise gereinigt<sup>1</sup> wiegt das neutrale, lufttrockene Flavonitrat 1,0 g (Rechn. 1,18) und zeigt alle Reaktionen dieses Salzes mit voller Schärfe. Der Prozeß ist einfach:



Hieraus folgt mit aller Sicherheit, daß das Dinitrochlorid nach (1) konstituiert sein muß. Denn wäre es nach (2) gebaut, so müßte hier, statt Flavo- oder Croceonitrat, Xanthonitrat erwartet werden. Letzteres bildet sich aber erst bei mehrstündigem Erhitzen des Gemenges, offenbar weil das ursprüngliche Flavonitrat sich mit mehr Ammoniak verbindet.<sup>2</sup>



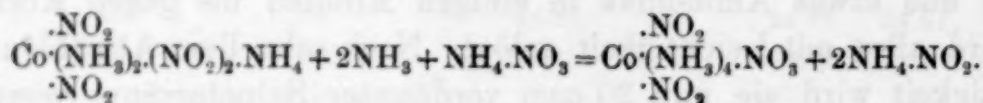
Auch das Triamminnitrit liefert auf die nämliche Weise Flavonitrat, obwohl in etwas geringerer Menge (aus 1 g wurden 0,5 bis 0,65 g erhalten), wahrscheinlich weil die aus dem gebildeten Ammoniumnitrit (das hier statt Chlorammonium entsteht) und der verdünnten Salpetersäure entstehende salpetrige Säure auf das Flavonitrat zersetzend einwirkt.<sup>3</sup> Erhitzt man dagegen 1 g Triamminnitrit mit 20 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak gegen Kochen, bis alles gelöst ist, und dann noch 5 Minuten in siedendem Wasserbade, und versetzt man die schnell abgekühlte Lösung mit 40 ccm Weingeist von 95% Tr. in Anteilen, so scheidet sich allmählich Flavonitrat ab, das, nach 24 Stunden abfiltriert,

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 162.

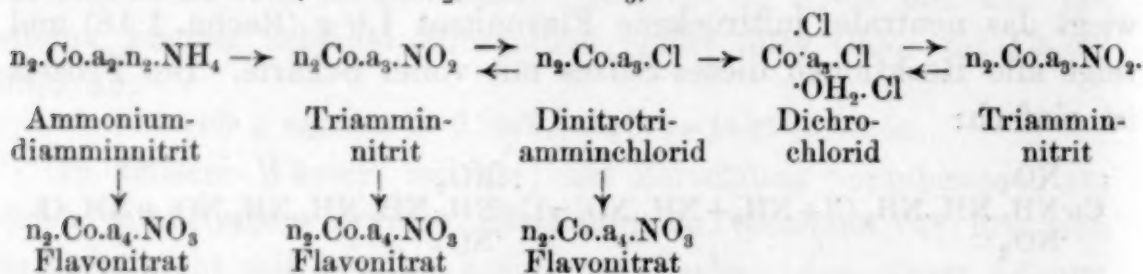
<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 5, 165.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 5, 183—184.

mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, 1 g wiegt (Rechn. 1,13), sich in 35 ccm kaltem Wasser fast vollständig löst und die gewöhnlichen Reaktionen zeigt. Ganz in derselben Menge und auf dieselbe Weise (nur dafs man am besten 10 Minuten im Wasserbade erhitzt) wird Flavonitrat aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit erhalten:



Man hat somit folgende Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen ( $n = \text{NO}_2$ ,  $a = \text{NH}_3$ ):



Diejenigen Reagenzien, durch welche die meisten der Salzreihen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten, gefällt werden, sind gegen Dinitrotriamminchlorid ohne fällende Wirkung. Doch wird eine durch Erwärmen mit Wasser und ein paar Tropfen Essigsäure und Abkühlen dargestellte, ziemlich konzentrierte Lösung durch Kaliumwismutjodid rot und krystallinisch, durch Pikrinsäure in gelben Nadeln und durch Ammoniumdiamminkobaltnitrit als gelbbraune Schuppen, in allen Fällen nach einigem Stehen, gefällt. Die bei weitem grössere Mehrzahl der Salze dieser Reihe sind aber leichtlöslich, und da die Lösungen Eindampfen in der Wärme nicht vertragen und durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Plenum oder Vakuum teilweise zersetzt werden, so habe ich nur einige wenige in fester Gestalt dargestellt, andere jedoch mit voller Sicherheit in wässriger Lösung erhalten. So das Nitrat und das Platinchlorürdoppelsalz. Fällt man die wie oben dargestellte, ziemlich konzentrierte Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat, so wird ein gelbbraunes Filtrat erhalten, welches das Nitrat enthält, denn die Lösung wird durch Natriumnitrit fast vollständig unter Abscheidung von Triamminnitrit gefällt. Zerreibt man das Chlorid mit frisch dargestelltem und ausgewaschenem Silberplatinchlorür, so geht das Dinitrotriamminsalz als Platinchlorürdoppelsalz sehr leicht mit rotbrauner Farbe in Lösung: das Filtrat giebt mit Silbernitrat einen reichlichen blafsroten Nieder-



schlag von Silberplatinchlorür, und mit Natriumnitrit fast vollständige Fällung von Triamminnitrit. Von Salzen, welche ich in festem Zustande isolieren konnte, will ich nur mit ein paar Worten das Bromid und das Sulfat erwähnen.

Dinitrotriamminbromid,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Br}$ .

Man löst das Chlorid in 20 Tln. warmem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, kühlt ab und versetzt mit  $\frac{1}{2}$  Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure, worauf sich bei weiterem Erkalten und Stehen das Bromid abscheidet, mit halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft oder neben Vitriolöl zu trocknen. Von demselben Aussehen wie das Chlorid, nur zeigt es unter dem Mikroskop gewöhnlich längere Prismen. Das lufttrockne verliert nichts neben Vitriolöl. Aus der wie bei dem Chlorid gebildeten Lösung fällt Natriumnitrit fast vollständig das Triamminnitrit.

0.4101 g ergaben, wie das Chlorid behandelt, 0.2244 g  $\text{CoSO}_4 = 54.72\%$  (Rechn. 54.96). Enthielt das Salz 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , so sollten nur 51.67%  $\text{CoSO}_4$  gefunden werden.

0.4071 g lieferten, nach dem Kochen mit Natron etc., 0.2688 g  $\text{AgBr}$  ( $=28.31\%$  Br), welche in 0.2060 g  $\text{AgCl}$  umgebildet wurden ( $=28.21\%$  Br).

0.5345 g (andere Darstellung) ergaben 0.2932 g  $\text{CoSO}_4$ .

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . 59	20.92	20.72 20.88
Br . . . 80	28.37	28.26

Dinitrotriamminsulfat  $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Man löst das Chlorid in 20 Tln. warmem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Weingeist in Anteilen. Der Niederschlag ist fast amorph und bräunlich gelb, wird aber bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit gelbbraun und deutlich krystallinisch. Noch vorhandenes, bräunlich gelbes Pulver kann leicht mit Weingeist weggeschlemmt werden. Unter dem Mikroskop erweisen die Krystalle sich als flache, unter einem Winkel von etwa  $80^\circ$  abgeschnittene Prismen. Das Salz ist chlorfrei. In kaltem Wasser löst es sich schwer oder langsam, bei Erwärmen mit essigsauerm Wasser ziemlich leicht. Diese Lösung giebt mit 1 Vol. konzentrierter Salzsäure beim Abkühlen und Stehen rote Krystalle des Chlorids, welches jedoch hier gewöhnlich in Pyramidenform auftritt. Die Lösung des Sulfats wird durch Natrium-

nitrit fast vollständig als Triamminnitrit gefällt. Mit konz. Salzsäure auf gewöhnliche Weise erhitzt, liefert das trockene Sulfat Dichlorid in reichlicher Menge und mikroskopisch rein. Das luft-trockene Sulfat verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4123 g ergaben, wie das Chlorid behandelt, 0.2393 g  $\text{CoSO}_4 = 58.04\%$  (Rechn. 57.84). Für wasserfreies Salz berechnen sich 62%.

0.4113 g verbrauchten 29.0 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.33891 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  waren.

0.3960 g lieferten, nach dem Kochen mit Natron etc., 0.1740 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Rechnung:	Gefunden:
$2\text{N}_2\text{O}_3$ . . 152	28.36	28.7
$2\text{Co}$ . . 118	22.02	22.07
$\text{SO}_3$ . . 80	14.93	15.52

### Einige theoretische Bemerkungen.

Erst nachdem obiges geschrieben war, kam mir WERNER's neueste Abhandlung<sup>1)</sup> in die Hände. Wenn er aus den dort mitgeteilten Untersuchungen über die Leitungsfähigkeit einer grösseren Anzahl von Kobalt- und Chromammoniaksalzen<sup>2)</sup> schließt, „dafs an der Richtigkeit des seinen neuen Anschauungen zu Grunde liegenden Prinzips nicht mehr gezweifelt werden kann“, so mufs ich doch gestehen, dafs wenigstens bei mir noch ein leiser Zweifel obwaltet, nicht nur über jenes Prinzip (oder richtiger jene Prinzipien, denn es giebt deren mehrere, von einander unabhängige) selbst, sondern auch darüber, ob den mitgeteilten Leitungsfähigkeitsbestimmungen

<sup>1)</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 506.

<sup>2)</sup> Von den Platinammoniaksalzen sehe ich vorläufig ab. Aus dem Verhalten derselben Schlufsfolgerungen in Bezug auf Einzelheiten der Konstitution der Kobaltbasen zu ziehen, scheint mir nicht rätlich. Dazu sind die Unterschiede zu groß. Platinammoniaksalze von trivalentem Platin scheinen gar nicht existenzfähig. Die Kobaltbasen, welche sich aus di- und tetravalentem Kobalt ableiten, zeigen gar keine Analogien mit denen des di- und tetravalenten Platins. Schliesslich — und das scheint mir ein Unterschied von dem grössten Gewicht — sind bei den Platinbasen Roseosalze gänzlich unbekannt. Übrigens stimmt WERNER's Auffassung der Platomonodiaminsalze insofern mit meiner, als auch ich schon nach dem chemischen Verhalten derselben geneigt war, das Chlorid als  $\text{ClPt.NH}_3.\text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl}$  zu betrachten. Schon vor Jahren habe ich an BLUMSTRAND darüber geschrieben. Nach WERNER und MIOLATIS Bestimmung der Leitungsfähigkeit bin ich davon noch mehr überzeugt.



die Fähigkeit, jene Prinzipien zu beweisen, überhaupt zukomme. In Bezug auf die dadurch gewonnenen Ergebnisse über die Ionenzahlen der Kobalt- und Chromammoniaksalze will es mir nämlich scheinen, daß sie alte gute Bekannte sind. Es sind ja eben genau dieselben, welche ich im voraus auf andere Weise mit voller Sicherheit bewiesen hatte. Nicht nur die Ionenzahlen, sondern auch die größere oder geringere Neigung der Purpureosalze, in Roseosalze überzugehen, hatte ich völlig ins reine gebracht, bevor, und teilweise lange Zeit bevor WERNER und MIOLATI ihre Arbeiten in dieser Richtung angingen. Ihre Versuchsergebnisse sind daher einfach eine Bestätigung — allerdings eine sehr interessante Bestätigung — aber doch nur eine Bestätigung dessen, was ich vorhin nachwies und als Grundlage meiner Theorie benutzte. Dass diese Resultate sowohl mit WERNER's als mit meiner Theorie übereinstimmen, ist selbstverständlich: haben wir doch beide aus eben diesen Resultaten unsere Anschauungen, obwohl in verschiedenen Richtungen entwickelt: eine Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche diesen Resultaten nicht gerecht ist, ist nach meinen Untersuchungen überhaupt eine Unmöglichkeit.

Geht aber den von WERNER beigebrachten experimentellen Untersuchungen die Fähigkeit ab, die Grundlage seines Systems zu beweisen (das Dichrochlorid wird unten näher besprochen), so scheint es um so wichtiger, die Schlussfolgerungen, auf welche er dasselbe baute, etwas näher in Augenschein zu nehmen. Dies scheint mir um so mehr angezeigt, weil WERNER's Theorie von mehreren Seiten mit großem Beifall empfangen worden ist — allerdings kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniaksalzen beschäftigt hat — und weil meine obige experimentelle Untersuchung neue Beiträge zur Beleuchtung der Frage enthält.

In früheren Arbeiten hatte ich nachgewiesen, daß, während in den Luteosalzen alle 3 elektronegative Radikale als Ionen wirken, die Purpureosalze 1, die Praseosalze 2 Äquivalente elektronegatives Radikal enthalten, welche nicht mehr in dieser Eigenschaft auftreten. Da nun die Luteosalze auf 1 At. Metall 6, die Purpureosalze 5 und die Praseosalze 4 Mol.  $\text{NH}_3$  enthalten, sprach WERNER aus, daß „mit dem Verluste eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig Funktionswechsel eines Säurerestes X eintritt, indem derselbe die Eigenschaft als Ion zu wirken verliert“<sup>1</sup>). Hierzu muß jedoch gleich

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 3, 372.

bemerkt werden, daß dieser Satz nur für den Übergang der Luteosalze in Purpureosalze gilt. Schon für die Bildung der Verbindungen  $M(NH_3)_4X_3$  hat er nicht mehr allgemeine Gültigkeit. Die Praseosalze zeigen zwar das genannte Verhalten, aber für die Chlornitrotetramminalsalze findet das nicht mehr statt: aus dem wasserfreien Chlorid dieser Reihen,  $Co(NH_3)_4(NO_2)Cl_2$ , werden beide Chloratome selbst durch eine absolutalkoholische Lösung von Silbernitrat gleich leicht abgeschieden. WERNER geht aber noch weiter. Daraus, daß Luteochromchlorid bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Chloropurpureochromchlorid übergeht, — dies ist in der That der einzige Fall, wo jener Funktionswechsel direkt nachgewiesen wurde — zieht er die ohnegleichen kühne Induktionsfolgerung, daß „der Bildungsvorgang der Verbindungen  $M(NH_3)_3X_3$ “ [aus den Praseosalzen] „ganz genau derselbe ist wie derjenige der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen: Verlust eines Ammoniaks unter Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes“<sup>1)</sup>. Er kommt so zu dem Satz: „In der Verbindung  $M(NH_3)_3X_3$  zeigt überhaupt kein negatives Komplex mehr das Verhalten eines Ions“. Das ist der centrale Punkt in WERNER's System. Mit dem steht und fällt dasselbe. Schon in meinem vorigen Aufsatze wies ich nun nach, daß das eine der einzigen zwei Beispiele, welche WERNER als Stütze seines Hauptsatzes anzuführen vermochte, zu diesem Zwecke vollständig unbrauchbar war. Auch für das andere, Triamminkobaltnitrit, fand ich genetische Beziehungen, nach welchen die Verbindung jedenfalls mit einiger Wahrscheinlichkeit, ganz anders konstituiert sein mußte. Nach dem in gegenwärtiger Arbeit dargelegten Verhalten der Dinitrotriamminalsalze kann nun nicht mehr geleugnet werden, daß WERNER sich auch betreffend des Triamminitrits getäuscht hat. Gerade entgegen seinem oben hervorgehobenen Postulat hat es sich experimentell ergeben, daß der Bildungsvorgang der Verbindungen  $M(NH_3)_3X_3$  ganz verschieden von demjenigen der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen ist: Verlust eines Ammoniaks bringt keine Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes hervor.

Indessen bleibt WERNER hier noch nicht stehen. Nach meiner Theorie müssen — so meint er, obgleich ich schon früher nachwies, mit Unrecht — auch Verbindungen von der allgemeinen Formel

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 3, 274.



$X_2 \cdot M \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot X$  existenzfähig sein. „Auch damit“ sagt er,<sup>1</sup> „stimmen die thatsächlichen Verhältnisse gar nicht überein. Eine Verbindung  $M(NH_3)_2X_3$  existiert überhaupt nicht“.<sup>2</sup> Eine solche Verbindung existiert doch, nämlich  $Co(NH_3)_2Cy_3$ ;<sup>3</sup> da ihr Verhalten aber nicht untersucht ist, so will ich mich dabei nicht aufhalten, sondern die weitere Entwicklung WERNERS etwas näher ansehen. Es zeigt sich, sagt er, „dafs beim Austritt eines weiteren Ammoniakmoleküls aus  $M(NH_3)_3X_3$  zugleich Ersatz desselben durch ein Säureradikal eintritt: es entsteht ein Komplex  $M(NH_3)_2X_4$ “.<sup>4</sup> So etwas geschieht nun natürlich gar nicht. Ich lege kein Gewicht darauf, dafs ich beim Erwärmen von Triamminkobaltnitrit mit Kaliumnitrit und etwas Essigsäure kein Kaliumdiamminkobaltnitrit erhalten konnte, denn vielleicht gelingt das doch unter geeigneten Umständen, sondern gebe zu, dafs der umgekehrte Prozeß eben so beweisend ist, und dafs der gelingt, habe ich oben (S. 308) gezeigt. Hier tritt aber Ammoniak nicht statt  $NO_2$ , sondern statt  $NO_2K$  oder  $NO_2NH_4$  ein. Umgekehrt wird sich daher  $NH_3$  nicht durch  $NO_2$ , wohl aber vielleicht durch  $NO_2K$  ersetzen lassen. Ebensowenig geschieht solches beim Übergange des Luteochlorids in Purpureochlorid, oder des Aquotetramminpurpureochlorids in Praseochlorid. Hier wird nicht  $NH_3$ , sondern  $NH_3 \cdot Cl$ , oder  $OH_2 \cdot Cl$  durch  $Cl$  substituiert. Auch beim Übergange des Triamminnitrits, oder des Dinitrotriamminchlorids in Flavonitrat werden  $NO_2$ , oder  $Cl$  nicht durch  $NH_3$ , sondern durch  $NH_3 \cdot NO_3$  substituiert. Fällt es doch keinem ein zu sagen, dafs  $CH_3 \cdot CO_2H$  ein Methan ist, in welchem Wasserstoff durch Kohlensäure, oder Malonsäure ist, in welcher Kohlensäure durch Wasserstoff substituiert ist. Wenn WERNER daher aus dem Verhalten der Körper der Triamminreihe bei ihrem Übergange in solche der Diamminreihe schließt, „dafs wir bei sämtlichen entwickelten Übergängen durch Ammoniakverlust“ [d. h. bei dem Übergange von Luteosalzen in

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 3, 275.

<sup>2</sup> So schließt WERNER durchgehends. Wenn eine Verbindung, die sich mit Recht oder Unrecht nach meiner Theorie ableiten läßt, nicht bekannt ist, so existiert sie überhaupt nicht, und ihre Existenzunfähigkeit wird als ein gewichtiges Argument gegen meine Theorie angeführt. Wenn aber ganze Reihen von Verbindungen in WERNERS eigenem System fehlen, so sind sie nur „bis jetzt nicht beobachtet, was bei der geringen Bearbeitung dieses Gebietes nicht auffallen kann“.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 2, 293, 298. Auch die Rhodosochromsalze enthalten einen Rest einer solchen Verbindung.

<sup>4</sup> Diese Zeitschr. 3, 275.

Purpureosalze und von diesen in Praseosalze] „nicht bloß mit einem Austreten von Ammoniakmolekülen zu thun haben, sondern mit einer wirklichen Substitution der Ammoniakmoleküle durch Säurereste“<sup>1)</sup>, so kommt er zu diesem, allen chemischen Begriffen widerstrebendem Resultate durch eine bloße Subreption<sup>2)</sup>. So sonderbar es scheinen mag, hat er dieses nicht bemerkt, und baut nun auf die Illusion, daß Ammoniak oder Pyridin durch Chlor, und Chlor durch Ammoniak oder Pyridin substituiert werden kann, unbekümmert sein ganzes System auf. Noch müßte er jedoch beweisen, daß in den Metallammoniaksalzen alles Ammoniak direkt mit dem Metallatom verbunden ist, und dieses führt er mit folgenden Worten aus: „Da in den Verbindungen  $M(NH_3)_3X_3$  sämtliche drei negative Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so müssen auch die drei Ammoniakmoleküle mit demselben direkt verbunden sein“<sup>3)</sup>. Bei diesem Beweise frappiert es, daß sowohl die Prämissen, wie die Konklusion falsch sind. Es ist eine Schlussfolgerung genau von derselben Art wie die folgende: Da im Butylchlorid,  $CH_3Cl(CH_2)_3$ , sowohl die drei Wasserstoffatome wie das Chloratom direkt mit dem hervorgehobenen Kohlenstoffatom verbunden sind, so müssen auch die drei Methylengruppen direkt mit demselben verbunden sein. Setzt man aber in WERNERS Beweis die richtigen Prämissen ein, so ergibt sich eine ganz andere Konklusion: Da in den einzigen bisher bekannten Verbindungen  $M(NH_3)_3X_3$ , den Dinitrotriämminkobaltsalzen, nur zwei von den drei negativen Radikalen direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so muß das dritte mittels der Ammoniakmoleküle mit demselben verbunden sein.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 3, 275.

<sup>2</sup> Daß Verbindungen, welche mehr als  $3X$  auf ein trivalentes Kobaltatom enthalten, Doppelsalze oder entsprechende Säuren darstellen müssen, ist ganz natürlich. Solche finden sich aber nicht nur bei einem Gehalt von  $2NH_3$  auf 1 Atom Kobalt, sondern, wie ich früher zeigte, auch bei Praseo-, Flavo-, Roseo- und Luteosalzen. Besonders sprechend ist das Salz von MORLAND (*Journ. chem. Soc.* [1860] 13, 252), weil es in seinem ganzen Verhalten den Diamminkobaltnitriten sehr ähnlich ist. Die Ansicht von CHRISTENSEN (*K. Danske Vid. Selsk. Skr.* [6] 7, 188), daß dasselbe  $R_2.Cr.(NH_3)_4.R_2.NH_4$  ( $R$ =Rhodan) ist, kann wohl kaum bezweifelt werden, besonders nachdem O. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh.* 1892, Nr. 1, 52) auf andere Weise ein entsprechendes Anilinsalz dargestellt hat:  $R_2.Co.(NH_3)_3.An_2.R_2.AnH$  ( $An$ =Anilin). Mit allen diesen Tetra-, Penta- und Hexamminsalzen stimmt WERNERS „allgemein gültiger“ Satz (*Diese Zeitschr.* 3, 323 unten, 324 oben) von der Valenz des Radikals  $MA_6$  nicht. Für die Radikale  $MX_6$  ist der Satz eine bloße Tautologie.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 3, 277.



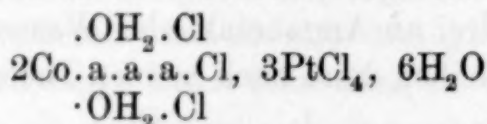
Betreffend der Substitution der Ammoniakgruppen in den Metallammoniaksalzen durch Wasser, oder durch ein mit Wasser isomeres Radikal gehen WERNERS und meine Anschauungen nicht so weit auseinander als in Bezug auf die Konstitution jener Verbindungen. Habe ich doch selbst zuerst jene Ersetzbarkeit bewiesen, sowie die Fähigkeit des Wassers, den an die Purpureovalenz gebundenen elektronegativen Radikalen die Eigenschaft als Ionen zu verleihen. Dafs aber jene Substitution weiter als bis zu den einzelstehenden Ammoniaken, somit auch in der viergliedrigen Ammoniakgruppe stattfinden könne, habe ich nicht annehmen wollen, weil bisher noch kein einziges sicheres Beispiel einer solchen Substitution vorliegt. Prinzipiell ist eine solche nicht mit meiner Theorie in Widerspruch. Die einzige Kobaltverbindung, in welcher sie sich möglicherweise vorfindet, ist das Dichrochlorid, doch ist sie auch hier keineswegs sicher. Dafs diesem Salze eine andere Konstitution beizulegen ist als die, welche ich früher geneigt war anzunehmen, geht schon mit voller Sicherheit aus meinen obigen Versuchen (S. 313) hervor, welche beweisen, dafs die Dinitrotriamminsalze eine dreigliedrige Ammoniakgruppe enthalten. Daraus folgt notwendig dasselbe für das Dichrochlorid. Hieraus folgt weiter, dafs das Salz nicht drei an Ammoniak oder Wasser gebundene Ionen erhalten kann. Es bleiben dann nach meinen Theorien noch zwei Kon-

$\begin{array}{cc} \cdot \text{Cl} & \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{stitutionsformeln möglich, nämlich } \text{Co.a.a.a.OH}_2\cdot\text{Cl} & \text{und } \text{Co.a.a.a.Cl.} \\ \cdot \text{Cl} & \cdot \text{Cl} \end{array}$

Nach der ersten sollte Dichrochlorid ein Praseochlorid sein, in welchem  $1\text{NH}_3$  in der viergliedrigen Ammoniakgruppe durch Wasser ersetzt war, und in der That bietet Dichrochlorid durch sein optisches Verhalten und seine grosse Neigung zur Hydratation eine nicht geringe Ähnlichkeit mit Praseochlorid dar. Auch die von WERNER und MIOLATI mitgeteilte Bestimmung der Leitungsfähigkeit scheint diese Auffassung zu stützen. Zu grosser Wert darf diesen Versuchen jedoch nicht beigelegt werden,<sup>1</sup> um so mehr als Versuche anderer Art,

<sup>1</sup> Von zwei Anfangswerten von  $\mu$  greifen die Verff. den einen (89.6) heraus, und da dieser näher an dem für Chlorkalium (77.6) als dem für Chlorbaryum (131.8) unter gleichen Umständen gefundenen Wert liegt, so schliessen sie, dafs im Dichlorid nur 1 Ion vorhanden ist. Wählt man aber den anderen Anfangswert (108.6), findet das entgegengesetzte statt. Ausserdem sind die Versuche bei sehr grosser Konzentration vorgenommen ( $v=125\text{l}$ ), und da  $\mu$  für die meisten Metallammoniaksalze von  $v=125\text{l}$  bis  $v=2000\text{l}$ , wo Konstanz sonst gewöhnlich eintreten pflegt, um 20–30% steigt, während die entsprechende Steigerung

welche ich in dieser Richtung vornahm, eher der anderen der zwei obigen Formeln günstig zu sein scheinen. Allerdings haben solche über die Einwirkung starker Säuren nur zweifelhafte Resultate ergeben.<sup>1</sup> Aber behandelt man feingepulvertes, neben Vitriolöl getrocknetes Dichrochlorid, genau wie oben (S. 291 und 292) für Chloronitrotetramminkobaltchlorid angegeben, mit einer Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol, so wird das Salz fast sogleich zersetzt, und nach 24-stündigem Stehen in wohl verschlossener Flasche ist fast alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, während die obenstehende Flüssigkeit fast absolut farblos ist.<sup>2</sup> Wurde nun der Niederschlag mit absolutem Alkohol silberfrei gewaschen und danach das Triamminnitrat durch warmes salpetersaures Wasser ausgezogen, so blieben auf dem Filtrum 2.78 At. Chlor als Chlorsilber, während aus der wässerigen Flüssigkeit nur 0,21 Atome Chlor als Chlorsilber erhalten wurden. Dieser Versuch spricht offenbar für die letzte der oben angeführten Formeln und dafür, daß das eine Chloratom im Dichrochlorid allerdings an Kobalt gebunden ist, aber auf ähnliche Weise wie das eine Chloratom im Chloronitrotetramminchlorid. Hiernach würde das von mir früher untersuchte Dichrokobaltplatinchlorid<sup>3</sup>



zu formulieren sein. Jedenfalls ist die Frage über die nähere Konstitution des Dichrochlorids noch nicht endgültig beantwortet. Es läßt sich aber keineswegs aus dem Verhalten desselben mit Sicherheit schließen, daß ein Ammoniak in der viergliedrigen Ammoniakgruppe durch Wasser ersetzbar ist, geschweige denn, daß es auch die drei übrigen sind. Um so weniger kann ich eine so

für Chlorkalium und Chlorbaryum nur 9—10% beträgt, so kommt der wirkliche Anfangswert für Dichrochlorid wahrscheinlich noch höher zu stehen.

<sup>1</sup> Konz. Schwefelsäure scheint in der Kälte weit mehr als 1 Atom Chlor aus dem Dichrochlorid auszutreiben. Mehrere Volumen konzentrierter Salpetersäure schieden aus der konzentrierten wässerigen Lösung unter Abkühlen und beim Stehen ein schwarzes, krystallinisches Salz ab, das die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)_{1.1}\text{Cl}_{1.9}$  zeigte, aber kaum homogen war. Mehrere Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure fällen aus der konzentrierten Dichrochloridlösung ein anscheinend homogenes, gelbbraunes Salz von der Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_{2.6}\text{Cl}_{0.4}$ .

<sup>2</sup> Wird der Versuch mit einer Lösung von Silbernitrat in 93%igem Weingeist ausgeführt, so ist die obenstehende Flüssigkeit tief violett.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 5, 189.



ausgedehnte Substitution von Ammoniak durch Wasser annehmen, als die Zahl 6 dennoch keineswegs die Grenze der aufnehmbaren Wassermoleküle ist. Enthalten doch schon viele Purpureo-, Luteo- und Roseosalze Krystallwasser, das dann auf andere Weise erklärt werden muß. Am meisten werde ich doch von WERNERS Erklärungen betreffend die wasserhaltigen Verbindungen dadurch abgeschreckt, daß sie eine so große Willkürlichkeit zulassen. Denn wenn sowohl mehr als  $6\text{H}_2\text{O}$  auf 1 At. Metall durch Restaffinitäten (oder wie ich es heißen soll) von Säuren, nicht nur mehrbasischen wie Schwefelsäure, sondern auch einbasischen wie Salz- oder Bromwasserstoffsäure<sup>1</sup>, und weniger als  $6\text{H}_2\text{O}$  durch ohne erkennbare Ursache stattfindende Bildung wasserärmerer Verbindungen in unbegrenztem Maßstabe vorkommen können, so sehe ich nicht, welchen besonderen Werth die Sechszahl haben sollte. Hier läßt sich wohl mit Recht sagen: Qui nimium probat, nihil probat.

Aus dieser ganzen — experimentellen und kritischen — Untersuchung scheint mir daher zu folgen, daß die Grundlage des WERNERSchen Systems unhaltbar ist. Das andere, und zwar das positive Resultat der Untersuchung ist, dass es zwei scharf getrennte Reihen von Kobaltammoniaksalzen giebt, welche nur unter ganz besonderen Umständen und ganz ausnahmsweise in einander übergehen, wogegen die einzelnen Glieder jeder Reihe leicht und gewöhnlich sehr leicht in einander übergeführt werden können. Der einen, welche ich kurz die Croceoreihe nennen will, gehören die Croceosalze, das Chloronitrotetramminchlorid und analoge wasserfreie Verbindungen, die Aquotetramminxanthosalze und möglicherweise auch die gewöhnlichen Xanthosalze an. Letzteres schliesse ich nicht sowohl daraus, daß dieselben in Croceosalze umgebildet werden können, wie daraus, daß die Aquotetramminxanthosalze so überaus leicht in Xanthosalze übergehen. Der anderen Reihe, welche ich die Flavoreihe nennen will, gehören zunächst die Flavosalze, die Dinitrodiamminnitrite, die Dinitrotriамminsalze, das Dichrochlorid, das Dinitratotriамminnitrat an. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehören hierher noch die Tetramminroseosalze, aus welchen ja die Flavosalze direkt gewonnen werden, und daher auch die Aquotetrammin- und Tetramminpurpureosalze, die Pentamminroseo- und -Purpureosalze und die Luteosalze.

<sup>1</sup> Wenn WERNER solches von Chlorhydrat, Bromhydrat „etc.“ herleitet und diese Verbindungen den Hydraten der Schwefelsäure gleichstellt, so beruht es wohl nur auf einem lapsus calami.

Um die Konstitution und den Zusammenhang aller dieser Verbindungen zu erklären, scheint es natürlich, in den beständigsten aller Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze, den Luteosalzen, einen symmetrischen Bau anzunehmen. Um so mehr scheint solches dadurch angezeigt, daß die bei weitem grössere Zahl jener Reihen derselben Gruppe wie die Luteosalze angehören und offenbar, wie aus untenstehender Übersichtstabelle hervorleuchtet, mit denselben in engster genetischer Beziehung stehen. Bezeichnen wir nun, bloß um die Möglichkeit, daß die Valenzen der genannten dreiwertigen Metalle verschiedenartig sein können, offen zu halten, dieselben mit

$\alpha, \beta, \gamma$ , so werden die Luteosalze als 
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \\ \text{R} \alpha \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \\ \beta \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \end{array}$$

aufzufassen sein. Nun geht Luteochromchlorid schon beim Behandeln mit kalter konzentrierter, und noch schneller mit heißer verdünnter Salzsäure in Chloropurpureochromchlorid über, indem die Salzsäure 1 Molekül  $\text{NH}_3$  wegnimmt. Da auch das Purpureosalz die viergliedrige Ammoniakgruppe enthält, so muß das weggenommene  $\text{NH}_3$  eines der einzelstehenden sein. Die Chloropurpureosalze werden

daher 
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{Cl} \\ \text{R} \alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array}$$
 sein, und da hieraus die Roseosalze direkt durch

Aufnahme eines Moleküls  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen und die größte Analogie mit den Luteosalzen zeigen, muß denselben die entsprechende

Formel 
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{R} \alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array}$$
 zugeteilt werden. Vollständig analog hiermit

muß das Tetramminroseokobaltchlorid 
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Co} \alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$$
 gebaut sein. Nun

verliert dasselbe schon mit kalter, einigermaßen konzentrierter Salzsäure 1 Molekül Wasser und geht in Aquotetramminpurpureochlorid:

$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{Cl} \\ \text{Co} \alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$$
 über. Das in letzterer Verbindung und das im Pentammin-

roseochlorid vorhandene  $\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}$  verhalten sich aber ganz verschieden. Das erstere gibt bei  $100^\circ$ , ja bei noch niedriger Temperatur leicht sein Wasser ab, das letztere erhält sich dagegen unverändert bei  $100^\circ$  und bei noch höherer Temperatur. Auch bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gibt ersteres Wasser ab, letzteres nicht. Beim Auflösen des Aquotetramminchlorids in konzentrierter Schwefelsäure und Zutropfen von Salzsäure unter Abkühlen verliert jedoch das



Salz sein  $\text{OH}_2$  unter Bildung von Praseochlorid, dessen Konstitution daher durch das Symbol  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{a}_4}.\text{Cl}$  ausgedrückt werden muß. Letzteres Salz nimmt nun auffallend leicht 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  auf und geht wieder in Aquotetramminpurpureochlorid,  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{a}_4}.\text{Cl}$  über. Weit  $\beta.\text{OH}_2\text{Cl}$  langsamer wird noch 1 Mol. Wasser aufgenommen und Tetramminroseochlorid,  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{OH}_2.\text{Cl}}{\text{a}_4}.\text{Cl}$ , gebildet. Bei der entsprechenden Chromverbindung scheint die letztere Wasseraufnahme erst nach Wochen vor sich zu gehen. Ebenfalls nimmt das Praseochlorid, sowohl der Ammoniak- wie die Äthylendiaminreihe sehr leicht 1 Mol.  $\text{NH}_3$  auf unter Bildung der Chloropurpureosalze  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{a}_4}.\text{Cl}$  und  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{en}_2}.\text{Cl}$  ( $\text{en}=\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$ ), während hierbei Luteosalze gar nicht oder weit schwieriger entstehen.

Es zeigt sich somit, daß das an  $\gamma$  und  $\beta$  angelagerte  $\text{OH}_2$  oder  $\text{NH}_3$ , obwohl die Verbindungen anscheinend symmetrisch gebaut sind, in verschiedener Weise gebunden sein müssen, und ich sehe vor der Hand nicht, daß wir dies anders ausdrücken können, als daß die Valenzen  $\gamma$  und  $\beta$  verschiedenartig sind, und zwar daß  $\beta$  elektropositiver als  $\gamma$  ist.

Nehmen wir nun an, daß die Flavokobaltsalze symmetrisch gebaut sind, was sowohl durch ihr ganzes Verhalten wie durch ihre genetischen Beziehungen zu den Tetramminroseosalzen angezeigt wird, so fragt sich, wie die isomeren Croceosalze konstituiert sind. Die Isomerie zwischen den Äthylendiamminpraseo- und Violeosalzen kann kaum auf andere Weise erklärt werden, als daß die ersteren den Praseosalzen der Ammoniakreihe analog, also als  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{en}_2}.\text{Cl}$ , die

Violeosalze dagegen als  $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{Cl}}.\text{Cl}$  aufzufassen sind. Es liegt nahe, die letztere Konstitution auch für die Croceosalze und die daraus abgeleiteten Verbindungen anzunehmen, enthalten doch sowohl die Croceo- wie die Flavosalze die viergliedrige Ammoniakgruppe, denn sie gehen beide auf dieselbe Weise in Praseochlorid über. Fassen

wir somit das Croceochlorid als  $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{NO}_2}{\alpha}\cdot\text{NO}_2$ , das Flavochlorid wie  $\beta\cdot\text{a}_4\cdot\text{Cl}$

früher als  $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{NO}_2}{\alpha}\cdot\text{a}_4\cdot\text{Cl}$  auf, so erklärt sich, daß das letztere, als  $\beta\cdot\text{NO}_2$

symmetrisch gebaut, beide  $\text{NO}_2$ -Gruppen etwa gleich leicht abgibt, doch nur beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure, und dadurch direkt in Praseochlorid übergeht. Die Croceosalze geben dagegen, und zwar schon an kalte verdünnte Salzsäure (schneller an heiße konzentrierte) nur das eine  $\text{NO}_2$  ab, unter Bildung von

$\text{Chloronitrotetramminchlorid } \text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{NO}_2}{\alpha}\cdot\text{Cl}$ , worin das eine Chloratom allerdings an das Kobaltatom gebunden ist, aber offenbar in ganz

anderer Weise als das in den Chlorpurpureosalzen an der  $\gamma$ -Valenz gelagerte: das trockene Salz scheidet schon mit einer absolut-alkoholischen Lösung von Silbernitrat beide Chloratome gleich leicht als Chlorsilber ab. Wird das Salz mit Wasser in Berührung gebracht, so geht das an Kobalt gebundene Chloratom augenblicklich, und nicht, wie in den Chlorpurpureokobaltsalzen, sehr langsam, in  $\text{OH}_2\cdot\text{Cl}$  über. Hieraus scheint zu folgen, daß auch die Valenzen  $\gamma$  und  $\alpha$  verschiedenartig sind, und zwar daß die letztere weit elektropositiver als die erstere ist.

Zu dieser Auffassung der Isomerie der Flavo- und Croceosalze muß jedoch bemerkt werden, daß sowohl diese Salze selbst wie die aus den Croceosalzen sich ableitenden Verbindungen sämtlich salpetrigsaure Salze sind. Da nun solche sich so häufig eigentümlich verhalten, und da besonders zwei mit einander verbundene  $\text{NO}_2$ -Gruppen oftmals als einheitliches Ganzes wirken, so ist es jeden-

falls möglich, daß die Flavosalze als  $\text{Co}\overset{\gamma\text{---O.N:O}}{\alpha}\cdot\text{a}_4\cdot\text{X}$   $\parallel$ , die Croceo-  
 $\beta\text{---O.N:O}$

salze dagegen als  $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{NO}_2}{\alpha}\cdot\text{a}_4\cdot\text{X}$  aufzufassen sind. Auch so könnte ihr  $\beta\cdot\text{NO}_2$

oben hervorgehobenes, verschiedenes Verhalten erklärt werden, und diese Konstitution der Flavosalze könnte möglich mit dem eigentümlichen Verhalten des Dinitrotriäminnitrits in Verbindung stehen (vergl. S. 309 und 310). Unter dieser Voraussetzung würde die größere Neigung, welche das eine elektronegative Radikal in den Croceosalzen



und daraus abgeleiteten Verbindungen zur Doppelzersetzung hat, allerdings nicht anzeigen, daß die Valenzen  $\gamma$  und  $\alpha$ , um so mehr aber, daß die Valenzen  $\gamma$  und  $\beta$  verschiedenartig sind.

Die Existenz der viergliedrigen Ammoniakgruppe in der großen Mehrzahl dieser Verbindungen wird durch das Verhalten der Praseosalze (besonders der Äthylendiaminpraseosalze), der Tetramminroseosalze, der Flavo- und Croceosalze sicher bewiesen. Auch daß die Pentamminpurpureo- und die Xanthosalze nur das eine  $\text{NH}_3$ , nicht aber die anderen abgeben können, und daß sich unter den Luteosalzen so viele Doppelsalze von der allgemeinen Formel  $\text{R}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2\text{Y}$  vorfinden, steht damit in bester Übereinstimmung. Schliesslich wird ihr Vorhandensein in jenen Verbindungen dadurch bestätigt, daß in den Luteosalzen 1 oder 2  $\text{NH}_3\cdot\text{X}$  so häufig durch  $\text{X}$  oder  $\text{OH}_2\cdot\text{X}$  substituiert werden können, während es, bei der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes, in hohem Grade auffallen muß, daß Beispiele, in denen auch in der viergliedrigen Ammoniakgruppe  $\text{NH}_3$  durch  $\text{OH}_2$  vertreten ist, gar nicht oder fast gar nicht aufgefunden sind. Prinzipiell ist eine solche Substitution aber mit meiner Auffassung nicht im Widerspruch.<sup>1</sup> Aber Verbindungen, in

<sup>1</sup> Schon vor vielen Jahren, in meiner Doktordissertation (*Overjodider af Alkaloiderne*, Kjöbenhavn 1869, 104 ff.) sprach ich mich für eine solche Substitution in folgender Weise aus: Der Begriff Homologie wird sicherlich heute in all zu beschränkter Bedeutung aufgefaßt. . . . Die Homologie ist nur ein spezieller Fall des allgemeinen Ausdruckes:  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_1 - \overset{\text{II}}{\text{R}}_2 - \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 \dots$ , wo nämlich  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_2 = \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 \dots = \text{CH}_2 \dots$ . Da Stickstoff pentavalent auftreten kann, so wird die Homologie desselben sich dadurch zeigen, daß  $\text{NH}_3$ ,  $2\text{NH}_3$ ,  $3\text{NH}_3 \dots$  sich mit verschiedenen Radikalen vereinigen, ohne daß die letzteren dadurch ihre Valenz ändern, wie wir es eben in der großen Zahl von Metallammoniaksalzen sehen. . . . So versteht man, daß in Verbindungen wie  $\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  das eine Bromatom sich wie in Bromammonium verhält, während das andere nicht durch Silbernitrat gefällt wird. . . . Die Homologie des Sauerstoffes wird sich, in völliger Konsequenz mit dem hier Entwickelten, dadurch anzeigen, daß ein vierwertiges Sauerstoffatom, mit  $\text{H}_2$  verbunden, ein zweiwertiges Radikal  $\text{OH}_2$  bildet, welches sich ähnlich wie  $\text{CH}_2$  oder  $\text{NH}_3$  mit anderen Radikalen verbindet, ohne ihre Valenz zu ändern. Waren aber schon in vielen Fällen die Ammoniakradikale weit loser als die Methylenradikale gebunden, weil Stickstoff auch sehr geneigt ist, dreiwertig aufzutreten, oder was etwa auf dasselbe herauskommt, weil Ammoniak für sich existiert, während Methylen kaum in freiem Zustande vorkommt, so wird dies in noch höherem Grade in den Verbindungen stattfinden, in welchen die Homologie des Sauerstoffes zum Vorschein kommt. Einmal haben Wasserstoff und Sauerstoff große Neigung, Wasser zu bilden; dann aber ist die Flüssigkeit, in welcher jene Verbindungen entstehen, eben

welchen sie stattfindet, werden sich sicherlich von denen, welche die viergliedrige Ammoniakgruppe enthalten, in manchen Beziehungen unterscheiden und eben dadurch das Vorhandensein jener Gruppe in den meisten hierhin gehörenden Salzen bestätigen. Dafs dem so sein wird, geht, wie mir scheint, aus folgender Überlegung mit grofser Wahrscheinlichkeit hervor. Es kann heute kaum zweifelhaft sein, dafs dem wasserfreien Chlorwasserstoff der eigentliche Charakter einer Säure abgeht. Reagiert doch der verflüssigte Chlorwasserstoff neutral und wirkt nicht auf Kalk oder Magnesia ein. Dafs dagegen  $\text{H.OH}_2\text{Cl}$  eine starke Säure ist, wissen wir sicher. Nun kennen wir ja allerdings wasserfreie Metallchloride in Menge. Die meisten derselben scheinen aber in Berührung mit Wasser zersetzt zu werden, aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung von

Verbindungen  $\overset{n}{\text{M}}(\text{OH}_2\text{Cl})_n$ , deren Chloratome als Ionen wirken. Nur selten, und zwar bei elektronegativen Metallen, scheinen die eigentlichen Chloride beständig, ihre Chloratome haben aber dann die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, eingebüfst. Von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$  kann z. B. konz. Schwefelsäure abdestilliert werden, ohne die Chloride zu zersetzen. In Wasserstoffplatinchlorid und Kaliumplatinchlorür setzt sich nur das an Wasserstoff oder Kalium, nicht aber das an Platin gebundene Chlor mit Silbernitrat um. In dem löslichen grünen Chromchlorid wirken nur die zwei, in dem violetten alle drei Chloratome als Ionen. Bei Stehenlassen oder Erwärmen der verdünnten Lösung des grünen Chlorids erhält aber auch das dritte Chloratom die Eigenschaft als Ion. Umgekehrt verliert es diese Eigenschaft beim Eindampfen der Lösung oder beim Kochen mit konz. Salzsäure. Das Verhalten ist somit ganz dasselbe wie bei den Chlorpurpureo- und den Roseosalzen, und wir können daher schliessen, dafs auch die Ursache dieselbe ist,

dafs mit anderen Worten das grüne Chlorid  $\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{Cr}\alpha.\text{OH}_2\text{Cl}}$ , das violette  $\beta.\text{OH}_2\text{Cl}$

$\overset{\gamma.\text{OH}_2\text{Cl}}{\text{Cr}\alpha.\text{OH}_2\text{Cl}}$  ist. Ganz analog mit  $\text{H.OH}_2\text{Cl}$  wirkt nun in den Metallammoniaksalzen  $\text{H.NH}_3\text{Cl}$ . In diesen Verbindungen kann Chlor durch  $\text{.OH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{.OH}_2\text{Cl}$  durch  $\text{.NH}_3\text{Cl}$  ersetzt werden. Umgekehrt

Wasser. Träte Kohlenstoff eben so leicht oder noch leichter zweiwertig wie vierwertig auf, so würden die Kohlenstoffverbindungen beim Umkrystallisieren aus einem Öle  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  wahrscheinlich ähnliche Erscheinungen darbieten, wie wenn krystallwasserhaltige Salze bei verschiedener Temperatur auskrystallisieren.



kann  $\text{.OH}_2\text{.Cl}$  durch  $\text{Cl}$  substituiert werden, jedoch nur bei solchen Metallen, bei welchen sämtliche, oder einige Valenzen hinreichend elektronegativ sind. Ebenfalls kann  $\text{.NH}_3\text{.Cl}$  durch  $\text{.OH}_2\text{.Cl}$ , oder im allgemeinen  $\text{.NH}_3\text{.X}$  durch  $\text{.OH}_2\text{.X}$  ersetzt werden. Das ist eben die Sache:  $\text{NH}_3\text{.X}$  kann durch  $\text{.OH}_2\text{.X}$  ersetzt werden. Daraus folgt aber noch keineswegs, daß  $\text{NH}_3$  durch  $\text{OH}_2$  ersetzt werden kann. Zufällige Ähnlichkeiten in den Formeln zweier Verbindungen bedeuten hier gar nichts. Es müssen wirkliche Analogien nachgewiesen werden, wie ich sie für die Luteo-, Pentammin- und Tetramminroseosalze beigebracht habe, um eine solche Substitution zu beweisen. Wir können daher schliessen, daß Verbindungen von der Formel

$\text{III.OH}_2\text{.X}$   
 $\text{R.a.a.a.a.X}$  existenzfähig sind, und daß  
 $\text{.OH}_2\text{.X}$

möglicherweise noch Verbindungen  $\text{III.OH}_2\text{.X}$   
 $\text{R.a.a.a.OH}_2\text{.X}$  sich vorfinden und  
 $\text{.OH}_2\text{.X}$

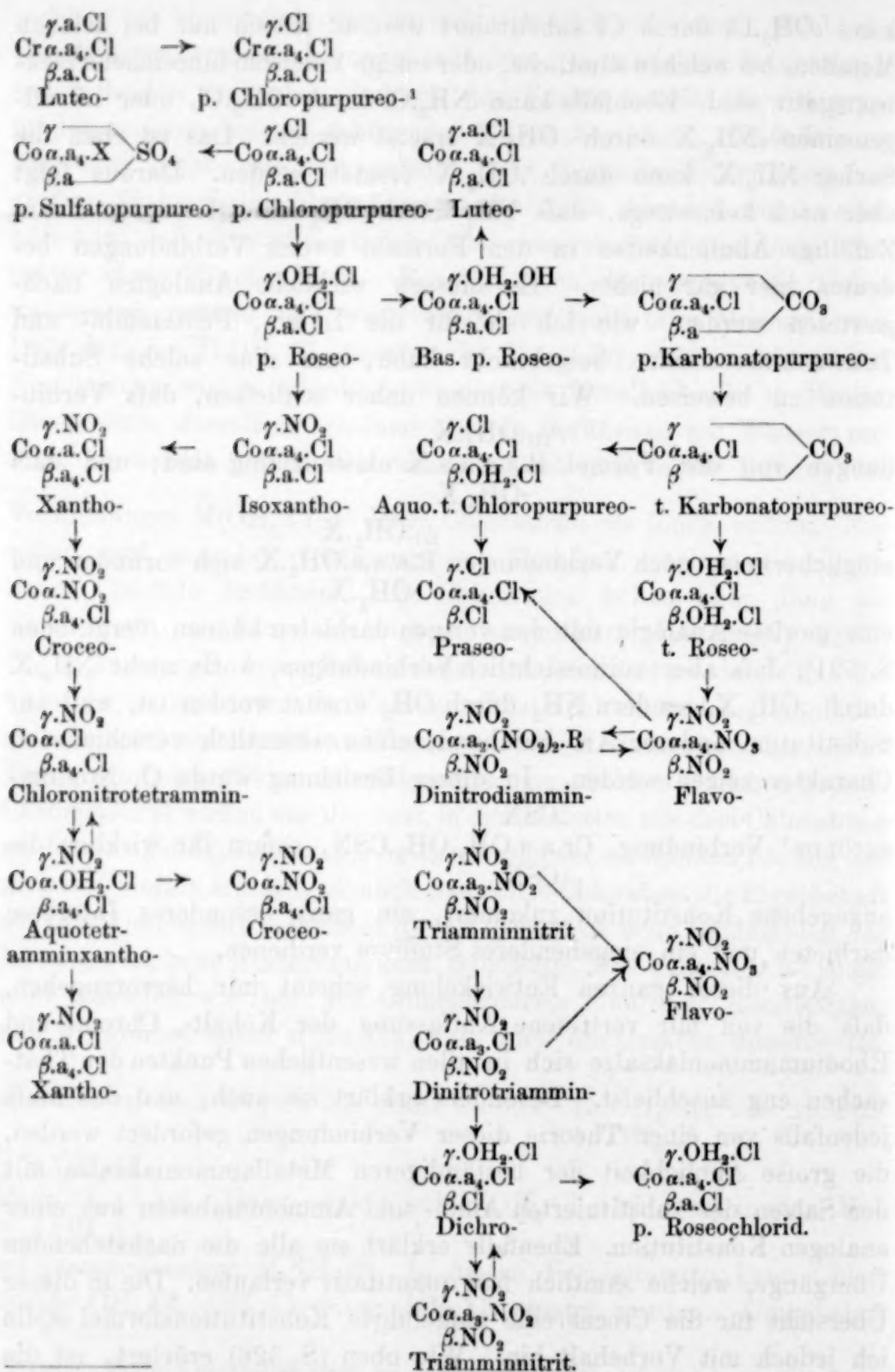
eine gewisse Analogie mit den vorigen darbieten können (vergl. oben S. 321), daß aber voraussichtlich Verbindungen, worin nicht  $\text{.NH}_3\text{.X}$  durch  $\text{.OH}_2\text{.X}$ , sondern  $\text{NH}_3$  durch  $\text{OH}_2$  ersetzt worden ist, weil auf Substitution anderer Art beruhend, einen wesentlich verschiedenen Charakter zeigen werden. In dieser Beziehung würde O. NORDEN-

$\text{.CSN}$   
 SKJÖLDS<sup>1</sup> Verbindung,  $\text{Cr.a.a.OH}_2\text{.OH}_2\text{.CSN}$ , sofern ihr wirklich die  
 $\text{.CSN}$

angegebene Konstitution zukommt, ein ganz besonderes Interesse darbieten und ein eingehenderes Studium verdienen.

Aus dieser ganzen Entwicklung scheint mir hervorzugehen, daß die von mir vertretene Auffassung der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze sich in allen wesentlichen Punkten den That- sachen eng anschließt. Besonders erklärt sie auch, und das muß jedenfalls von einer Theorie dieser Verbindungen gefordert werden, die große Ähnlichkeit der beständigeren Metallammoniaksalze mit den Salzen der substituierten Amin- und Ammoniumbasen aus einer analogen Konstitution. Ebenfalls erklärt sie alle die nachstehenden Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen. Die in dieser Übersicht für die Croceoreihe aufgeführte Konstitutionsformel stelle ich jedoch mit Vorbehalt hin. Wie oben (S. 326) erörtert, ist die Konstitution dieser Reihe vielleicht in anderer Weise zu deuten.

<sup>1</sup> Öfvers. af Vetensk. Akad. Förh. 1892, Nr. 1, 55 f.



<sup>1</sup> p = Pentammin, t = Tetrammin.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, August 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1894.



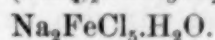
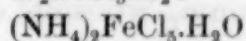
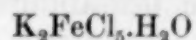
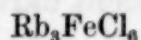
# Über die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwertigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferro-Ferridoppelbromide.

Von

P. T. WALDEN.<sup>1</sup>

Von den Ferridoppelhalogeniden scheinen bisher lediglich die Chloride untersucht zu sein, und im besonderen sind derartige Ferriverbindungen, die als Alkalimetall Cäsium enthalten, bisher überhaupt noch nicht bearbeitet. Hiernach erschien es wünschenswert, möglichst vollständig die Doppelhalogensalze oben genannter Metalle darzustellen. Bei allen Versuchen, Doppeljodide darzustellen, erhielt ich indes nur negative Resultate, so daß die Untersuchung naturgemäfs auf die Chloride und Bromide beschränkt blieb.

Bisher sind folgende Verbindungen beschrieben worden:



Die Existenz obiger Kalium- und Ammoniumsalze konnte ich durch die folgenden Versuche bestätigen, jedoch war es mir nicht möglich, die von GODEFFROY<sup>2</sup> beschriebene Verbindung  $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6$  zu erhalten, obgleich ich ein wasserhaltiges Cäsiumsalz vom gleichen Typus gewann. Zur Darstellung des angeführten Rubidiumsalses stellte ich eine Reihe höchst sorgfältiger Versuche mit großen Mengen der zugehörigen Chloride an, doch halte ich es nicht für möglich, daß GODEFFROY diese Verbindung erhielt; sein Irrtum beruhte wahrscheinlich auf Vernachlässigung des Krystallwassers im Salz  $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Zwischen der wasserfreien Verbindung vom Typus 3:1 und dem Salze vom Typus 2:1 mit 1 Mol. Wasser ist in der theoretischen Zusammensetzung kein bedeutender Unterschied vorhanden, namentlich in Bezug auf Chlor und Eisen:

	Berechnet für $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6$ :	Berechnet für $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ :
Rubidium . . . . .	48.83 %	40.44 %
Eisen . . . . .	10.65 „	13.29 „
Chlor . . . . .	40.52 „	42.01 „
Wasser . . . . .	— „	4.26 „
	100.00 %	100.00 %

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> Arch. Pharm. [3] 9, 343.

Da sich nun das wasserhaltige Salz vom Typus 2:1 leicht darstellen läßt, so erscheint es sicher, daß letzteres das einzige von GODEFFROY beschriebene Salz gewesen ist.

Ich lasse eine Zusammenstellung der fernerhin von mir erhaltenen Salze folgen:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$\text{Cs}_3\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CsFeCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
—	$\text{Cs}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CsFeBr}_4$
—	$\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
—	$\text{Rb}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
—	$\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^1$	—
—	—	—
—	$(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^1$	—
—	—	$\text{NH}_4\text{FeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Demgemäß kommt der Typus 2:1 am häufigsten vor; derselbe fand sich stets, nur nicht bei den Kalium- und Ammonium-Bromidverbindungen. Auch sind, wie nicht anders zu erwarten, die Salze von diesem Typus die beständigsten und leicht darstellbar, namentlich beim Chlorcäsium, wo sich dasselbe unter sehr wechselnden Bedingungen bildet und für die beiden anderen Glieder der Reihe nur einen engen Grenzraum übrig läßt. In Anbetracht dessen ist es auffallend, daß sich dieser Typus beim Bromammon nicht erhalten liefs, während der sonst verhältnismäßig unbeständige Typus 1:1 ohne Schwierigkeit darstellbar war.

Diese Untersuchung liefert ein weiteres schlagendes Beispiel für die schon wiederholt in diesem Laboratorium festgestellte Tatsache, daß Cäsiumhalogenide vollständigere Doppelsalzreihen bilden als die Halogenide der anderen Alkalimetalle. Während die Chloride der letzteren nur in einem Typus auftreten, lieferte Chlorcäsium die vollständige Reihe. Ein Kaliumdoppelsalz liefs sich bei den Bromiden nicht isolieren, während man mit Cäsium zwei wohl definierte und verhältnismäßig beständige Verbindungen erhielt.

Auf die Thatsache, daß Doppelhalogenide in zahlreichen Fällen von den Jodiden zu den Chloriden an leichter Bildungsfähigkeit zunehmen, haben schon WELLS und CAMPBELL<sup>2</sup> aufmerksam gemacht. Hierfür kann keine bessere Bestätigung gefunden werden, als durch die bei den folgenden Versuchen gewonnene Salzreihe; es konnten

<sup>1</sup> Diese beiden Salze sind früher von FRITZSCHE beschrieben worden. *Journ. pr. Chem.* 18, 483.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 5, 275.



die Chloride in gröfserer Anzahl und bedeutend leichter als die Bromide gewonnen werden, während Jodide überhaupt nicht zu erhalten waren.

**Darstellungsweise.** — Man stellte alle obigen Salze dar durch Mischen von Lösungen der einfachen Halogenide, Einengen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Stets erwies es sich als nötig, schwach mit der entsprechenden Halogensäure angesäuerte Lösungen zu verwenden, um die Bildung basischer Salze zu verhüten. Über die relativen Mengen der benutzten Konstituenten wurde möglichst genau Buch geführt: die betreffenden Angaben finden sich bei jedem einzelnen Salz. Man befreite die Krystalle von der Mutterlauge durch Pressen zwischen geglättetem Filtrierpapier und trocknete sie ferner, sobald als möglich, an gewöhnlicher Luft. War das Salz völlig zerfliefslich, so brachte man es sofort in ein festverschlossenes Röhrchen, dessen Gewicht vorher ermittelt war, und wog es sofort. In dieser Weise liefsen sich auch ganz unbeständige Körper mit befriedigenden Resultaten analysieren. Vor dem Gebrauch wurden alle einfachen Alkalihalogenide spektroskopisch auf ihre Reinheit geprüft. Das zu dieser Arbeit benutzte sehr reine Rubidiumchlorid hatte Herr E. MERCK in Darmstadt diesem Laboratorium zur Förderung wissenschaftlicher Arbeit durch seine Agenten, Herren MERCK & Co. in New-York, geliefert, so dafs ich ihm für seine Liberalität zu grossem Dank verpflichtet bin.

**Analytische Methode.** — Das Eisen brachte man stets nach Trennung desselben von den Alkalimetallen durch Fällung mit Ammoniak als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zur Wägung. Das Filtrat hiervon wurde zur Trockne eingedampft, das Alkalimetall in Sulfat verwandelt und als solches nach dem Glühen in einem ammoniakhaltigen Luftstrom gewogen. Ammoniak bestimmte man durch Destillation mit Kalilauge, wobei man das in Freiheit gesetzte  $\text{NH}_3$  in Salzsäure auffing und alkalimetrisch bestimmte. Das Wasser wurde durch Glühen der Verbindung im Rohre, das hinter der Substanz Natriumkarbonat enthielt und Auffangen des Wassers in einem gewogenen Chlorecalciumrohr bestimmt; beim Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entfernte man das Wasser, indem man das Salz eine Stunde lang im Luftbade auf  $150^\circ$  erhitzte.

**Doppelchloride.** — Diese Salze sind alle rot, aufser  $\text{CsFeCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , welches strohgelb ist. Doch zeigt sich eine deutliche Stufenfolge in den Schattierungen der Salze vom Typus 2:1 vom tief rubinroten Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an, indem die Färbung von der Cäsium- zur Rubidium-, zur Kaliumverbindung immer heller wird, letztere besitzt fast die Farbe des Kaliumchromats.

3:1 Cäsium-Ferrichlorid:  $\text{Cs}_3\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Es ist dies das einzige Salz vom Typus 3:1, welches bei der vorliegenden Untersuchung dargestellt wurde; dasselbe scheidet sich aus einer Lösung, welche 50 g Chlorcäsium und zwischen 0.5 und 2.5 g Eisenchlorid enthält, aus. Mit gesondert dargestellten Präparaten wurden folgende Analysen durchgeführt:

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{Cs}_3\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Cäsium . . .	58.30 %	58.42 %	—	58.17 %
Eisen . . .	7.91 „	7.85 „	—	8.17 „
Chlor . . .	30.87 „	30.82 „	30.98 %	31.01 „
Wasser . . .	2.74 „	2.72 „	2.64 „	2.65 „
	<hr/> 99.82 %	<hr/> 99.81 %		<hr/> 100.00 %

Dieses Salz ist nahezu wie Natriumbichromat gefärbt; es krystallisiert gut in kleinen Prismen, welche sich in kompakten Büscheln rings um einen Mittelpunkt lagern.

2:1 Ferrichloride von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium:  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Stellt man Lösungen der verschiedenen Alkalichloride von je 50 g Gehalt dar, so ist zur Darstellung des Cäsiumsalzes vom obigen Typus ein Zusatz von 3 g Eisenchlorid nötig, das Rubidiumsalz verlangt 10 g, das Kaliumsalz 15 g und das Ammoniumsalz 70 g Ferrichlorid. Die Cäsium-, Rubidium- und Kaliumverbindungen lassen sich unverändert umkrystallisieren, obwohl sich bei den beiden letzteren Neigung zeigt, gleichzeitig das einfache Alkalichlorid abzuscheiden. Mehrere gesondert dargestellte Proben eines jeden Salzes wurden mit den im folgenden angegebenen Resultaten analysiert:

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Cäsium . . .	51.15 %	51.05 %	—	51.40 %
Eisen . . .	11.05 „	10.98 „	—	10.82 „
Chlor . . .	34.36 „	34.19 „	34.02 %	34.30 „
Wasser . . .	3.55 „	3.59 „	—	3.48 „
	<hr/> 100.11 %	<hr/> 99.81 %		<hr/> 100.00 %

	A.	B.	Berechnet für $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Rubidium . . . . .	40.51 %	40.69 %	40.44 %
Eisen . . . . .	13.28 „	13.33 „	13.29 „
Chlor . . . . .	41.91 „	41.92 „	42.01 „
Wasser . . . . .	4.23 „	4.20 „	4.26 „
	<hr/> 99.93 %	<hr/> 100.14 %	<hr/> 100.00 %



	A.	B.	Berechnet für $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ :
Kalium . . . . .	23.66 %	23.54 %	23.73 %
Eisen . . . . .	16.86 „	16.99 „	16.98 „
Chlor . . . . .	53.56 „	53.35 „	53.84 „
Wasser . . . . .	6.20 „	5.96 „	5.45 „
	100.28 %	99.84 %	100.00 %

	A.	B.	C.	Berechnet für $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ :
Ammonium . . . . .	12.39 %	12.36 %	12.00 %	12.52 %
Eisen . . . . .	19.13 „	18.95 „	—	19.48 „
Chlor . . . . .	61.21 „	61.07 „	61.22 „	61.74 „
Wasser . . . . .	7.39 „	—	—	6.26 „
	100.12 %			100.00 %

Alle diese Salze krystallisieren gut in kurzen Prismen; die Cäsium- und Rubidiumverbindung ist an der Luft beständig, während die Salze des Kaliums und Ammoniums äußerst heftig Feuchtigkeit anziehen.

1:1 Cäsium-Ferrichlorid:  $CsFeCl_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . — Dasselbe wurde aus einer Lösung dargestellt, welche 50 g Chlorcäsium und 180 g Eisenchlorid enthielt. Getrennte Ausbeuten lieferten folgende Analysen:

	A.	B.	C.	Berechnet für $CsFeCl_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ :
Cäsium . . . . .	38.39 %	38.53 %	—	39.39 %
Eisen . . . . .	17.03 „	16.85 „	—	16.48 „
Chlor . . . . .	41.76 „	41.73 „	41.98 %	41.77 „
Wasser . . . . .	3.14 „	3.63 „	4.03 „	2.36 „
	100.32 %	100.74 %		100.00 %

Dieses Salz absorbiert an der Luft so schnell Feuchtigkeit, daß die Darstellung von Proben zur Analyse beträchtliche Schwierigkeiten darbot. Nach den Resultaten der Analyse vermute ich, daß diese Verbindung  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthält, obwohl die Annahme auch nicht unberechtigt erscheint, daß alles gefundene Wasser angezogen war, namentlich da das Bromid  $CsFeBr_4$  wasserfrei ist. Die Krystalle bestanden aus dünnen Nadeln, welche an der Luft ihre gelbe Farbe schnell verloren und rot wurden.

Doppelbromide. — Dieselben sind insgesamt tief dunkelgrün, fast schwarz und ganz undurchsichtig. Wie bei den Chloriden ist das Cäsiumsalz vom Typus 2:1 dunkler als die Rubidiumverbindung vom gleichen Typus. Da sich kein entsprechendes Kalium- oder Ammoniumsalz darstellen liefs, läßt sich die Vergleichung nicht weiter ausdehnen. Die Cäsium- und Ammoniumbromide vom

Typus 1:1 besitzen nahezu die gleiche Farbe; keines der Doppelbromide läßt sich umkrystallisieren.

2:1 Cäsium- und Rubidium-Ferribromid:  $\text{Cs}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rb}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Das erstere Salz wurde aus etwa gleichen Mengen der konstituierenden Bromide, das zweite aus 50 g Bromrubidium und 60 g Eisenbromid dargestellt. Die Analysen sind:

	A.	B.	Berechnet für $\text{Cs}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Cäsium . . . . .	35.76 %	35.60 %	35.95 %
Eisen . . . . .	8.05 „	7.93 „	7.56 „
Brom . . . . .	54.20 „	54.15 „	54.05 „
Wasser . . . . .	2.52 „	2.84 „	2.44 „
	100.53 %	100.52 %	100.00 %

	A.	B.	Berechnet für $\text{Rb}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Rubidium . . . . .	26.20 %	26.14 %	26.51 %
Eisen . . . . .	8.86 „	8.99 „	8.68 „
Brom . . . . .	62.13 „	62.12 „	62.02 „
Wasser . . . . .	2.90 „	2.88 „	2.79 „
	100.09 %	100.13 %	100.00 %

Beide Verbindungen wurden in kurzen, doppelt begrenzten Prismen erhalten; das Cäsiumsalz ist verhältnismäßig beständig, während sich das Rubidiumsalz schnell an der Luft zersetzt.

1:1 Cäsium- und Ammonium-Ferribromide:  $\text{CsFeBr}_4$  und  $\text{NH}_4\text{FeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Das erstere dieser Salze wurde aus einer Lösung von 50 g Bromcäsium und 100 g Eisenbromid in dünnen Nadeln erhalten, während sich das letztere nicht eher gewinnen liefs, als bis 50 g Bromammon mit 250 g Eisenbromid versetzt waren. Gesondert dargestellte Proben beider Verbindungen wurden mit folgenden Resultaten analysiert:

	A.	B.	Berechnet für $\text{CsFeBr}_4$ :
Cäsium . . . . .	26.02 %	—	26.13 %
Eisen . . . . .	11.25 „	11.30 %	11.00 „
Brom . . . . .	63.01 „	62.99 „	62.87 „
	100.28 %		100.00 %

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{NH}_4\text{FeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :
Ammonium . . . . .	3.98 %	3.92 %	3.83 %	4.19 %
Eisen . . . . .	13.48 „	13.59 „	—	13.02 „
Brom . . . . .	74.85 „	74.71 „	—	74.42 „
Wasser <sup>1</sup> . . . . .	7.69 „	7.78 „	—	8.37 „
	100.00 %	100.00 %		100.00 %

<sup>1</sup> Durch Differenz.



Da das Ammoniumsalz so zerfließlich ist, daß eine befriedigende Wasserbestimmung unmöglich war, so wurde letzteres durch Differenz bestimmt, und ich glaube, daß die Resultate die Annehmbarkeit oben angegebener Formel garantieren. Mit großer Sorgfalt, aber ohne Erfolg versuchte ich ein Ammoniumbromid vom Typus 2:1 darzustellen: aus der gleichen Lösung krystallisierten schließlich  $\text{NH}_4\text{FeBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und einfaches Bromammon zusammen aus. Es läßt sich dies als guter Beweis dafür auffassen, daß für Ammon kein Satz von höherem Typus existiert.

Ferro-Ferrisalze:  $\text{RbBrFeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KBrFeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Bei Versuchen, ein Kalium-Ferridoppelbromid darzustellen, schied sich aus einer Lösung, welche überschüssiges Brom enthielt, ein dunkelgrüner Körper aus; derselbe lieferte mit Ammoniak ein schwarzes Hydroxyd. Diese Erscheinung hielt ich für so auffallend, daß ich mich bemühte, unter gleichen Bedingungen entsprechende Salze mit den anderen Alkalihalogeniden und Ammonium darzustellen. Es konnte jedoch nur eine einzige andere Verbindung der gleichen Art, nämlich ein entsprechendes Rubidiumsalz, gewonnen werden. In diesen Salzen wurde das zweiwertige Eisen durch Titration mit Normalkaliumdichromatlösung bei Gegenwart von Salzsäure bestimmt. Infolge der außerordentlichen Unbeständigkeit beider Salze erwies es sich als unmöglich, das Wasser sicher zu bestimmen, weshalb es aus der Differenz berechnet wurde. Aus einer Lösung von 50 g Bromrubidium und 150 g Eisenbromid erhielt ich das Rubidiumsalz, während das Kaliumsalz aus der Lösung von 50 g Bromkalium und 250 g Eisenbromid krystallisierte. Die analytischen Resultate sind die folgenden, wobei A, B und C gesonderte Ausbeuten bedeuten:

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{RbBr} \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :
Rubidium . . . . .	7.25 %	—	—	8.32 %
Zweiwertiges Eisen . . . . .	5.17 „	5.16 %	5.53 %	5.45 „
Dreiwertiges Eisen . . . . .	11.10 „	10.71 „	10.13 „	10.90 „
Brom . . . . .	68.83 „	68.37 „	68.48 „	70.07 „
Wasser <sup>1</sup> . . . . .	7.65 „	—	—	5.26 „
	100.00 %			100.00 %
	A.	B.		Berechnet für $\text{KBr} \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :
Kalium . . . . .	3.47 %	3.92 %		3.98 %
Zweiwertiges Eisen . . . . .	4.31 „	4.26 „		5.71 „
Dreiwertiges Eisen . . . . .	12.36 „	11.70 „		11.42 „
Brom . . . . .	73.15 „	73.09 „		73.39 „
Wasser <sup>1</sup> . . . . .	6.71 „	—		5.50 „
	100.00 %			100.00 %

<sup>1</sup> Durch Differenz.

Diese Salze besitzen dunkelgrüne Farbe und sind ganz undurchsichtig wie die oben beschriebenen Ferridoppelbromide. Die Kristallform des Rubidiums Salzes ist scheinbar rhombisch, jene des Kaliums Salzes würfelförmig.

Zum Schlufs möchte der Verfasser Herrn Prof. H. L. WELLS, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für seine freundliche Hilfe und zahlreichen, wertvollen Ratschläge seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

*Sheffield Scientific School, New-Haven, Conn., Juli 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1894.



## Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers.

Von

E. A. SCHNEIDER.

Über die Lösungen des kolloidalen Silbers in Äthylalkohol wurde schon vor einiger Zeit Mitteilung<sup>1</sup> gemacht. Seitdem sind weitere Versuche über die Löslichkeit des Silbers in organischen Flüssigkeiten angestellt worden.

Je 1 ccm des Organosols  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , welches im Liter 3.424 g Ag enthielt, wurde im Reagenzrohre mit 5 ccm des Lösungsmittels versetzt. Bei dieser Konzentration konnte bequem beobachtet werden, ob Koagulation eintrat oder nicht. Nur in einigen Fällen wurde mit leichter zugänglichen Lösungsmitteln das betreffende Organosol in reinem Zustande dargestellt. Im übrigen begnügte man sich mit der Beobachtung, ob Koagulation eintrat oder nicht, weil daraus mit einiger Sicherheit geschlossen werden konnte, ob das betreffende Organosol existenzfähig ist oder nicht.

Keine Koagulation wurde bewirkt durch:

Propylalkohol,  
Isobutylalkohol,  
Tertiären Butylalkohol,  
Cetylalkohol (in alkoholischer Lösung),  
Äthylalkohol,  
Glycerin,  
Phenol.

Koagulation trat ein nach einigen  
Stunden auf Zusatz von:  
Trimethylamid,  
Pyridin.

Sofortige Koagulation wurde bewirkt durch:

Isopropylalkohol,  
Normalen u. sekundären Butylalkohol,  
Trimethylkarbinol,  
Heptylalkohol,  
Octylalkohol,  
Allylalkohol,  
Erythrit,  
Oktan,  
Amylen,  
Formaldehyd,  
Önanthol,

Aceton,  
Äthyläther,  
Eisessig,  
Benzol,  
Benzylalkohol,  
Metakresol,  
Triäthylamin,  
Dimethylanilin,  
Diäthylanilin,  
Chinolin.

Die Beobachtung der Lösungen, in welchen keine Koagulation eingetreten war, wurde mehrere Monate hindurch fortgesetzt. Es

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3370; 25, 1164, 1281, 1440.

wurde bemerkt, daß Phenol nach 14 Tagen einen koagulierenden Einfluß auszuüben begann; eine Woche später war die Koagulation deutlich sichtbar. Einen Monat nach Beginn des Versuches konnte man in den mit Propylalkohol und tertiärem Butylalkohol versetzten Lösungen Anzeichen einer Koagulation bemerken. Nach weiteren zwei Monaten war in allen Lösungen Koagulation eingetreten. Nur das Koagulum durch Glykol war wasserlöslich, während in allen anderen Fällen das Koagulum sich mit dem ursprünglichen Farbenton in Wasser löste.

Das Organosol  $\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5[\text{OH}]_3)$  wurde durch Abdunsten eines Gemisches gleicher Volumina des Organosol  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  und Glycerin im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt. Nach Verlauf mehrerer Monate konnte in demselben noch keine Sedimentation wahrgenommen werden.

Ein systematisches Studium des Verhaltens der Kolloide gegenüber organischen Lösungsmitteln verspricht interessante Resultate zu geben, wenn es gelingen sollte, eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu entdecken. Vorläufig konnte konstatiert werden, daß verschiedene Kolloide sich nicht gleichmäßig gegenüber denselben Lösungsmitteln verhalten. Wenigstens gelang es bis jetzt nicht, ein Organosol der Zinnsäure in Äthylalkohol darzustellen, während ein außerordentlich beständiges Organosol mit Glycerin erhalten werden konnte.

In meinen früheren Mitteilungen<sup>1</sup> über das kolloidale Silber wurden die Eigenschaften des Kolloides in völlig trockenem Zustande nicht besprochen, weshalb sie bei dieser Gelegenheit erwähnt seien.

Eine größere Menge des Organosols  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  wurde mit absolutem Äther koaguliert, der Niederschlag durch Dekantieren mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockene Kolloid zeigte einen grünlichen Metallschimmer. Der Glühverlust betrug 4.5%. Beim Erhitzen wurde das Auftreten eines brenzlichsauren Geruches wahrgenommen. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nahm es im Laufe von drei Tagen um 15.52% an Gewicht zu.

Das durch Äther gefällte und sodann getrocknete Kolloid löste sich vollkommen in Wasser.

<sup>1</sup> l. c.



## Über Lösungen von metallischem Silber.

Von

M. CAREY LEA.

Alle Lösungen von metallischem Silber, welche ich früher beschrieben habe, sind kolloidal, und seit Veröffentlichung jener Beobachtungen habe ich alle die bezüglichen verschiedenen Präparate weiterhin untersucht und gefunden, daß keines derselben durch Membranen diffundiert. Eine Silberlösung, welche durch Einwirkung von Ferrocitrat erhalten wird, ist auch von Herrn PRANGE, sowie von Herrn Dr. BARUS untersucht worden und zwar mit dem gleichen Erfolge.

Die Silberlösungen sind kolloidal; ob sich jedoch das Silber in denselben im Zustande der Polymerisation befindet, ist durchaus nicht sicher. Polymere Körper sind im allgemeinen indifferenter als die entsprechenden Körper mit einfachem Molekül. Nun werden aber alle Formen des allotropen Silbers, einschliesslich der löslichen Form, leichter oxydiert und chloriert, als das Silber in gewöhnlichem Zustande, so daß dieses Verhalten durchaus nicht auf Polymerisation hinweist.

Es sind diese kolloidalen Lösungen von Silber zum mindesten so vollkommene Lösungen wie diejenigen irgend welcher anderer, vollkommen löslicher kolloidaler Körper. Eine gute Methode, um die vollkommene Löslichkeit festzustellen, besteht darin, die Flüssigkeit im Licht von oben derart zu betrachten, daß man das auffallende Licht rechtwinklig zur Gesichtslinie die Flüssigkeit durchstrahlen läßt. Viele Substanzen, deren Lösungen im einfachen, durchfallenden Lichte nicht nur durchsichtig, sondern glänzend klar erscheinen, zeigen bei Untersuchung in der soeben beschriebenen Weise nicht mißzuverkennende Trübung.

Die Lösungen des Silbers halten diese Probe jedoch vollkommen aus, und es scheint dieser Versuch gegen die Ansichten von BARUS und von SCHNEIDER zu sprechen, daß diese Modifikation des Silbers keine allotrope ist, sondern gewöhnliches Silber in feinverteiltem Zustande darstellt.<sup>1</sup> Nach sorgfältiger Bereitung sind diese Silberlösungen sehr beständig; so besitze ich eine Lösung, die durch Ein-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 298.

wirkung von Alkalihydroxyd und Dextrin bereitet wurde und welche trotz dreijähriger Aufbewahrung noch stark gefärbt ist. Ein beträchtlicher Teil des Silbers hat sich aus derselben allerdings ausgeschieden; da jedoch die Abscheidung in Form von glänzendweißem, metallischem Silber stattfand, gerade da, wo das Licht am stärksten auffiel,<sup>1</sup> so scheint diese Veränderung prinzipiell, ja vielleicht lediglich durch die Einwirkung des Lichtes bedingt gewesen zu sein.

Gerade diese überstehende Lösung, welche sich so lange gehalten hatte, schien nun eine besonders günstige Gelegenheit zum strengen Nachweis ihrer kolloidalen Natur zu bieten. Sie wurde in einen Dialysator gebracht, und es zeigte sich nach zwei Wochen, daß keine Spur diffundiert war.

Diese Ergebnisse müssen uns also wohl zu der Anschauung führen, daß die Silberlösungen kolloidal sind. Die Löslichkeit ist aber eine vollkommene, so daß diese Lösungen dieselben Proben auf Durchsichtigkeit wie die Lösungen von Krystalloiden aushielten.

---

<sup>1</sup> Die Flasche stand auf dem Tische in einem hellerleuchteten Zimmer.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1894.



## Über Triammoniumorthophosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums.

Von

P. SCHOTTLÄNDER.

Wenn man sich zur Prüfung einer Lösung auf Magnesium des gewöhnlichen Ammoniumphosphats (1:10) bedient, statt des Natriumphosphats, so erhält man bisweilen auch bei völliger Abwesenheit von Magnesium einen feinkrystallinen Niederschlag, der täuschende Ähnlichkeit mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat besitzt und daher leicht Irrtümer veranlassen kann. Dies findet besonders statt, wenn man der Lösung viel Salmiak und starke Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hatte, bekanntlich Bedingungen, welche die Abscheidung des Magnesiumniederschlages sehr befördern.

Jener Niederschlag ist Triammoniumphosphat, ein Salz, über welches ich in der Litteratur nur einige kurze Notizen, aber gar keine Analysen auffinden konnte; selbst über den Krystallwassergehalt liegen nur zwei Angaben vor: die eine von F. SESTINI,<sup>1</sup> wonach durch Verdunstung einer Lösung des gewöhnlichen Phosphats in einer Ammoniakatmosphäre das Salz  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht, die andere in GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie,<sup>2</sup> das Triphosphat enthalte nach KRAUT 6 Äq. Krystallwasser. In der That können, wie nachstehende Analyse zeigt, auf obige Weise leicht große Krystalle erhalten werden, welche die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

Hierzu kann man die nach FRESenius bereiteten Reagenzlosungen verwenden: 3 Vol. Ammoniumphosphatlösung (1:10) werden mit 3 Vol. Salmiaklösung (1:8) vermischt, zu der auf etwa 60° C. erwärmten Mischung 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 1.900—1.905 spez. Gewicht gesetzt, welche man vorher mit 1 Vol. Wasser verdünnt hatte und die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäß der langsamen Erkaltung überlassen. Aus einer solchen Mischung von nur 180 ccm Gesamtvolum hatten sich nach 24 Stunden bis  $\frac{1}{2}$  cm lange derbe vierflächige Prismen mit schräger Endfläche abgeschieden. Die gut ausgebildeten klaren Krystalle wurden nach dem Abtropfen

<sup>1</sup> *Jahresber. von Fittica* (1879), 226.

<sup>2</sup> 4. Aufl., Abt. 2, 450.

mit etwas obiger Ammoniakflüssigkeit abgewaschen, einige Stunden auf Filtrierpapier gelegt und zweimal rasch zwischen Filtrierpapier geprefst. Dann wurden sofort die Proben zur Analyse abgewogen.

An der Luft verlieren die Krystalle langsam Ammoniak, noch etwas feucht in ein Rohr eingeschmolzen, bleiben sie jedoch unverändert.

#### Analyse.

I. 0.6454 g Salz mit Natronlauge in  $\frac{1}{10}$  norm. Schwefelsäure (9.782 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter) destilliert, sättigten 47.60 ccm dieser Säure = 26.43%  $\text{NH}_4$ .

II. 0.5983 g, ebenso behandelt, sättigten 44.80 ccm der Säure = 26.97%  $\text{NH}_4$ .

III. 0.8746 g gaben 0.4838 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 47.46%  $\text{PO}_4$ .

IV. 0.7611 g gaben 0.4197 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 47.33%  $\text{PO}_4$ .

V. 0.7230 g gaben mit  $\text{AgNO}_3$  nur unwägbare Spuren von  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ :			Gefunden:		Mittel:
$3\text{NH}_4$	54.03	26.65%	26.43%	26.97%	26.70%
$\text{PO}_4$	94.80	46.77 „	47.46 „	47.33 „	47.40 „
$3\text{H}_2\text{O}$	53.88	26.58 „			
	202.71%	100.00%			

Charlottenburg, September 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1894.



## Über Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate.

Von

JAMES LOCKE.

Als Fortsetzung der Untersuchungen über die Derivate des Thoriums, deren erste Resultate ich auf Veranlassung und in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. P. JANNASCH und Herrn JOSEPH LESINSKY im vorigen Jahre veröffentlichte,<sup>1</sup> habe ich mich nun mit dem Studium des Oxyds beschäftigt, welches beim Glühen des Oxalats entsteht, und als Thoriummetaoxyd bezeichnet wird.

Über dieses Oxyd liegen zur Zeit wenige Mitteilungen vor. Wir verdanken die Kenntnis desselben hauptsächlich den Arbeiten von CLEVE<sup>2</sup> und BAHR,<sup>3</sup> welch letzterer seinem eigentümlichen Verhalten nach auf das Vorhandensein eines neuen Elements, „Wasiums“, anfangs geschlossen hat. Beide Forscher betrachten das Metaoxyd als eine andere Modifikation der gewöhnlichen Thorerde. Nach ihren Beschreibungen besitzt es folgende Eigenschaften: Mit Säuren übergossen und zur Trockne eingedampft, erfährt das Oxyd anscheinend nur in der Weise eine Veränderung, daß es sich bei nachheriger Behandlung mit Wasser zu einer schön opaleszierenden Flüssigkeit auflöst, welche im konz. Zustande fast undurchsichtig ist, sowohl im durchgehenden, als auch im reflektierten Lichte. Aus dieser Lösung scheidet sich bei Zugabe von Säuren eine rötlich weiße Verbindung ab, welche nicht analysiert, jedoch von BAHR<sup>3</sup> als ein basisches Salz, dagegen von CLEVE<sup>2</sup> als Oxyd angenommen worden ist. Ammoniak erzeugt in der wässerigen Lösung einen schweren, flockigen Niederschlag des Metahydroxyds, welcher nach CLEVE, mit Säuren behandelt, keine Veränderung erleidet.

Meine Untersuchungen über diesen Körper haben das Resultat ergeben, daß wir das Thoriummetaoxyd nicht als allotrope Modifikation der Thorerde, sondern als ein Oxyd von ganz anderer Zusammensetzung anzusehen haben, welche allem Anschein nach der Formel  $\text{Th}_3\text{O}_5$  entspricht.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 283.

<sup>2</sup> Bull. Soc. Chim. [2] 21, 116.

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 227.

### Die Einwirkung von Wasserstoff auf glühende Thorerde.

In der oben zitierten Mitteilung machten wir auf die Thatsache aufmerksam, daß, wenn das noch unreine, eisenhaltige Oxyd in einem Wasserstoffstrome stark geglüht und sodann mit konz. Salzsäure und schliesslich mit Wasser behandelt wird, man zuletzt eine schön opaleszierende Flüssigkeit erhält, welche in allen ihren Eigenschaften vollständig mit der Lösung des durch Glühen des Oxalats dargestellten Metaoxyds übereinstimmt. Die Entstehung des Körpers unter diesen Umständen führte mich auf den Gedanken, daß der Wasserstoff, der eigentlich nur zur Reduktion des Eisenoxyds dienen sollte, doch auch auf die Thorerde reduzierend gewirkt haben könnte, und daß somit der veränderte Körper eine sauerstoffärmere Verbindung des Thoriums wäre. Nach dieser Annahme würde die Bildung derselben durch Glühen des Oxalats sich ohne weiteres durch die reduzierende Einwirkung der Oxalsäure erklären lassen. Um nun festzustellen, ob die Umwandlung des normalen Oxyds in das Metaoxyd beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre unter Bildung von Wasser verläuft, habe ich diesen Versuch unter quantitativen Bedingungen ausgeführt.

Die hierzu benutzte Thorerde wurde zuerst mit Salzsäure wiederholt abgedampft, und die Löslichkeit des Rückstandes in Wasser geprüft. Hierbei entstand eine geringe Menge des Tetrachlorids; doch zeigte die Lösung keine Spur von Opaleszenz, was auf die Abwesenheit von Metaoxyd schliessen läßt. Das zurückbleibende Oxyd wurde sodann getrocknet und stark geglüht, und davon eine fein zerkleinerte, gewogene Portion in einem langsamen Wasserstoffstrome  $2\frac{1}{2}$  Stunde kräftig erhitzt. Das gebildete Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Wasserstoff, aus Zink und starkverdünnter Schwefelsäure entwickelt, wurde in der Weise gereinigt, daß man ihn durch eine alkalische Bleioxydlösung, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu entfernen, und alsdann durch einen Trockenapparat und über glühendes metallisches Kupfer leitete. Das Resultat der Versuche war für mich ein höchst überraschendes, da es meine Voraussetzungen vollkommen bestätigte. Eine Quantität Wasser wurde gefunden, welche sehr annähernd der für die Reduktion von  $\text{ThO}_2$  zu  $\text{Th}_3\text{O}_5$  erforderlichen Menge entspricht.

#### Wasserbestimmung.

1.6111 g  $\text{ThO}_2$  gaben = 0.0336 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 2.08 %.

Berechnet für die Reduktion von  $\text{Th}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Th}_3\text{O}_5$  = 2.27 %.



Der Rückstand, welcher bei der Reduktion eine etwas rötlichere Farbe angenommen hatte, wurde zunächst in einer Porzellanschale mit Salzsäure (1:1) wiederholt zur Trockne abgedampft, wonach er alle die charakteristischen Eigenschaften des Metaoxyds zeigte. Hier indessen geht die Umwandlung in die lösliche Modifikation viel langsamer vor sich, als bei dem durch Glühen des Oxalats dargestellten Präparate, was vielleicht dem weniger feinverteilten Zustande des Oxyds zuzuschreiben wäre.

Diese Versuche wären wohl schon beweiskräftig genug dafür gewesen, daß wir das Metaoxyd als eine niedrigere Oxydationsstufe betrachten müssen. Doch wird die zugeschriebene Formel noch weiter durch die Experimente befestigt, welche ich über die verschiedenen Hydrate dieser Verbindung ausgeführt habe. Der Bequemlichkeit wegen habe ich bei der Untersuchung dieser Hydrate das Oxyd angewendet, welches durch nicht zu starkes Glühen des Oxalats im bedeckten Platintiegel erhalten wird.<sup>1</sup>

#### Die Zusammensetzung des Thoriummetahydroxyds.

Die einzige Analyse dieses Hydroxyds, welche bis jetzt publiziert worden ist, wurde von CLEVE ausgeführt. Er fand den Wassergehalt desselben gleich 1.72%, entsprechend der Formel  $\text{Th}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$ . Nach ihm soll das Hydroxyd in Säuren unlöslich sein. Hierzu bemerkt BAHR,<sup>2</sup> daß man beim Glühen desselben ein Oxyd erhält, welches nicht mehr die Eigenschaften des Metaoxyds, sondern die der normalen Thorerde zeigt. Wie ich später klar legen werde, sind alle diese Angaben zu berichtigen.

Um das Hydroxyd in reinem Zustande zu erhalten, behandelte ich 5.0 g des Metaoxyds mit Salzsäure (1:1), dampfte zur Trockne ein, und, um die geringe Menge gebildeten Tetrachlorids zu entfernen, wusch ich den Rückstand durch mehrmaliges Dekantieren mit der gleichen Säure aus. Er wurde alsdann in heißem Wasser gelöst, und die erhaltene rötlich opaleszierende Flüssigkeit mit Ammoniak in der Hitze versetzt. Den entstehenden Niederschlag wäscht man durch Dekantieren mit heißem Wasser aus, dampft auf dem Wasserbade zu geringem Volum ein, und läßt ihn schliesslich im Vakuumexsiccator stehen, bis er vollkommen trocken geworden ist.

<sup>1</sup> Das spez. Gewicht des auf diese Weise dargestellten Metaoxyds, im Pyknometer bei 15° bestimmt, beträgt = 8.733, ein Wert, welcher bedeutend niedriger ist als der der Thorerde.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 119, 576.

In dem so erhaltenen Produkt wurde eine Wasserbestimmung durch Glühen im Kugelrohr und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr ausgeführt. Um auch den Gehalt an Thorium zu bestimmen, glüht man eine zweite gewogene Portion, und wiegt den Rückstand. Er wird alsdann durch Schmelzen mit Hydronatriumsulfat in Thorerde übergeführt, die Schmelze in Wasser gelöst, und das Hydroxyd mit Ammoniak ausgefällt, geglüht und gewogen. Das schliesslich erhaltene Oxyd beträgt ungefähr 2 % mehr als der ursprüngliche Glührückstand, was der Differenz zwischen den Oxyden  $\text{ThO}_2$  und  $\text{Th}_3\text{O}_5$  vollkommen entspricht. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß, obgleich das Metahydroxyd bedeutend rötlich war, der aus der Schmelzlösung gefällte Niederschlag eine rein weisse Farbe besaß. Die Analyse führte genau auf die Formel  $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:				Berechnet auf $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	
$\text{H}_2\text{O}$	2.27%	2.14%	$\text{H}_2\text{O}$	2.14%	2.27%
$\text{ThO}_2$	—	100.21 „	Th	88.06 „	87.70 „
			O	9.80 „	10.03 „
		102.35%		100.00%	100.00%

Die in dieser Analyse für die Wasserbestimmung benutzte Substanz wurde nachher in einer Porzellanschale mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand hatte keineswegs die Eigenschaften des Metaoxyds verloren, denn er ging bei nachheriger Behandlung mit Wasser vollständig in Lösung.

Eine zweite Quantität des Hydroxyds wurde bei 40° gefällt, nur im Vakuum getrocknet, und alsdann der Analyse unterworfen. Die Resultate zeigen, daß das bei dieser Temperatur gebildete Hydroxyd ein Molekül Wasser mehr enthält als das bei 100° dargestellte; dasselbe entspricht der Formel  $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:				Berechnet auf $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	
$\text{ThO}_2$	97.16%	Th	85.38%	85.71%	
$\text{H}_2\text{O}$	4.33 „	$\text{H}_2\text{O}$	4.33 „	4.43 „	
		O	10.29 „	9.85 „	
	101.49%		100.00%	100.00%	

#### Die Einwirkung von Säuren auf das Hydroxyd und der durch Säuren erzeugte Niederschlag.

Da das bei der Behandlung des geglühten Metaoxyds mit Salzsäure erhaltene Produkt stets durch Tetrachloride verunreinigt wird, so ist es nicht wohl möglich, aus einer Analyse desselben einen



Schluss auf die Veränderung zu ziehen, welche das Oxyd hierbei erfährt. Um deshalb diese Frage zu lösen, habe ich eine Quantität der opaleszierenden Flüssigkeit zur Trockne verdunsten lassen und sowohl den Rückstand untersucht, als auch den Niederschlag, der durch Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht. Diesen beiden Verbindungen sollte wohl dieselbe Konstitution zukommen. Zum Zweck ihrer Reindarstellung führte ich 10.0 g des Metaoxyds in den löslichen Zustand über, wusch es auf einem Filter mit kalter Salzsäure aus und entfernte schliesslich so viel der letzteren wie möglich durch Zusammendrücken zwischen Schichten von Filterpapier, um die nachherige Bildung des Chlorids zu vermeiden. Den Rückstand löste ich alsdann in kaltem Wasser auf und teilte die Lösung in zwei Portionen. Die eine wurde auf dem Wasserbade ziemlich stark konzentriert und im Vakuumexsiccator stehen gelassen, bis sie vollkommen eingetrocknet war. Die zweite Hälfte fällte ich direkt mit möglichst verdünnter Salzsäure aus, wusch den entstehenden Niederschlag zuerst mit Salzsäure, alsdann mit Alkohol aus, und stellte ihn ebenfalls in den Vakuumexsiccator. Nach dem Trocknen wurden beide Produkte analysiert.

Rückstand von der wässerigen Lösung:

ThO <sub>2</sub>	96.73 %
H <sub>2</sub> O	2.01 „
Cl	3.17 „
	<hr/>
	101.91 %

Salzsäureniederschlag:

	97.31 %
	—
	2.84 „
	<hr/>
	100.15 %

In diesen Analysen könnte vielleicht der Chlorgehalt dem Vorhandensein von Tetrachlorid zugeschrieben werden. Eine Berechnung der ersten unter dieser Annahme führt auf Zahlen, welche mehr oder weniger in Übereinstimmung mit der Formel des Hydroxyds, Th<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O, stehen, doch geben sie für eine solche Konstitution keinen vollkommen sicheren Beweis. Da jedoch der Salzsäureniederschlag aller Wahrscheinlichkeit nach eine gleiche Zusammensetzung besitzt, so habe ich versucht, den letzteren in reinerem Zustande durch Einwirkung von Salzsäure auf das mit Ammoniak gefällte Metahydroxyd darzustellen.

CLEVE behauptet, dieses Hydroxyd sei in Säuren vollkommen unlöslich. Bei einer Wiederholung seiner Versuche indessen bemerkte ich, dass das frisch gefällte Hydroxyd zwar nicht in Lösung ging, doch allmählich seine flockige Natur verlor und in einen sehr feinen, schleimigen Zustand überging. Durch Zugabe von Ammoniak

oder Alkalien wurde es wieder flockig. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhielt ich den Niederschlag als einen bräunlichen, firnisartigen Rückstand, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem früher dargestellten Salzsäureniederschlag übereinstimmte und mit demselben identisch war. Eine mit Salzsäure und Alkohol ausgewaschene und im Vakuum getrocknete Probe wurde durch diese Methode dargestellt und gab bei der Analyse folgende Resultate:

ThO <sub>2</sub>	98.16 %
H <sub>2</sub> O	2.24 „
Cl	1.95 „
	<hr/> 102.35 %

Der Chlorgehalt ist hier viel kleiner als in den früher analysierten Verbindungen. Zieht man ihn als eine in der Gestalt von Tetrachlorid vorhandene Verunreinigung ab, so findet man für die anderen Elemente Werte, welche genau mit denen des durch Ammoniak aus heißen Lösungen dargestellten Hydroxyds, Th<sub>3</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, übereinstimmen.

Gefunden:		Berechnet auf Th <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O:
Th	87.57 %	87.70 %
H <sub>2</sub> O	2.36 „	2.27 „
O	10.07 „	10.03 „
	<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.00 %

Diese Verbindung ist sicherlich mit den früheren identisch. Da eine der letzteren dargestellt wurde durch einfaches Verdunsten der Lösung des mit Salzsäure behandelten Metaoxyds, folglich dieselbe Konstitution als dieses besitzt, so kann man wohl daraus schließen, daß die Einwirkung von Säuren auf das Oxyd, Th<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, nur eine Art der Hydratisierung sei. Die entstehende Verbindung Th<sub>3</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O existiert in zwei sehr verschiedenen Modifikationen, deren äußere Form davon abhängig ist, ob sie durch Säuren oder Alkalien ausgefällt worden ist.

Ich hoffe später das Studium dieses Oxyds noch weiter fortzusetzen und besonders das Verhalten der Thorerde gegen andere reduzierende Agentien zu untersuchen.

Ich ermangele nicht, an dieser Stelle Herrn Prof. P. JANNASCH für das rege Interesse, das er der Untersuchung entgegen gebracht hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, September 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1894.



## Über Molybdänamide.

Von

HERMANN FLECK und EDGAR F. SMITH.

In einer früheren Mitteilung aus dem hiesigen Laboratorium<sup>1</sup> über die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid wurde die Ansicht ausgesprochen, daß das Reaktionsprodukt außer metallischem Molybdän Spaltungsprodukte einer Amidomolybdänsäure, wahrscheinlich das einfache Molybdänamid  $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$  enthalte. Die Existenz eines solchen Molybdänderivats wurde niemals nachgewiesen, und es schien deshalb nicht uninteressant, zu untersuchen, ob es dargestellt werden könnte. Molybdän, als ein Glied von Gruppe VI des periodischen Systems, zeigt in seinen Derivaten viele Analogieen mit den Verbindungen des Schwefels, welche als die Prototypen der Gruppe betrachtet werden können, denn auch die metallischen Glieder dieser Gruppe zeigen in ihren Verbindungen manche Analogieen zu demselben. TRAUBE<sup>2</sup> hat nun gezeigt, wie das Amid der Schwefelsäure dargestellt werden kann; auch hat er ein Imid isoliert, und es wäre deshalb auch in dieser Hinsicht die Möglichkeit der Herstellung von Molybdänamid nicht ohne Interesse.

Zunächst brachten wir 25 g frisch bereitetes Molybdänylchlorid ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ) allmählich in eine gut gekühlte, ätherische Lösung von Natronäthylat; es stellte sich eine unmittelbare Reaktion ein, welche von einem zischenden Ton begleitet war, und ein weißer Niederschlag schied sich ab. Derselbe erwies sich der Hauptsache nach als Chlornatrium. Das Filtrat wurde eingedampft und hinterließ eine große Menge einer pulverigen Substanz, welche anscheinend amorph und blau von Farbe war. Dieser Rückstand wurde in 96%igem Alkohol suspendiert und Ammoniakgas durch die Lösung geleitet, worauf ein weißer, flockiger Niederschlag entstand. Derselbe war in Wasser löslich und entwickelte beim Digerieren mit kautischem Natron Ammoniak. Die wässrige Lösung der Substanz wurde verdampft, wobei eine Masse von perligen Krystallen ausfiel.

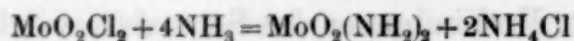
Bei der Analyse dieses an der Luft getrockneten Materials gaben 0.5829 g 0.4736 g Molybdänsäure, gleich 54.16% Molybdän, während das Salz  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  54.36% Molybdän verlangt.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 374.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 607.

Auch andere Beweise, daß unser Produkt dieses Salz sei, waren vorhanden, und es scheint daher, daß, im Falle es uns zuerst gelungen wäre, einen Ester zu bilden, das in dem Alkohol vorhandene Wasser während des letzteren Teiles des Verfahrens hinreichend war, um irgend ein Amid, welches sich eventuell gebildet hatte, in gewöhnliches molybdänsaures Ammoniak zu verwandeln.

Bei dem zweiten Versuche wurde Molybdänylchlorid in reinem, wasserfreiem Chloroform suspendiert und trockenes Ammoniakgas eingeleitet, während die die Flüssigkeit enthaltende Flasche von einer Mischung von Eis und Chlorammonium umgeben war. Es trat eine sehr entschiedene Reaktion ein. Das Molybdänchlorid veränderte die Farbe, bis es endlich schwarz wurde. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde schnell entfernt, das schwarzgefärbte Produkt auf einem Filter gesammelt und in einem Exsiccator getrocknet. Angenommen, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung



verlief, so erübrigte nur noch, das gegenwärtige Chlorammonium zu entfernen. Wir versuchten dieses durch Verflüchtigung in einem Kohlensäurestrom bei gelinder Hitze, jedoch ohne Erfolg. Zwar sublimierte das Chlorammonium, jedoch trat eine augenscheinliche Zersetzung des assoziierten Produktes ein, denn das rückständige Pulver zeigte einen Molybdängehalt, der sich demjenigen in dem von SMITH und LENHER<sup>1</sup> beschriebenen Körper sehr näherte. Es wurde nun weiteres Material dargestellt, welches wir mehrere Tage lang mit absolutem Alkohol in einem SOXHLETSchen Apparat extrahierten. Die nach dieser Behandlung zurückbleibende Substanz war nicht schwarz, sondern braun von Farbe.

Dieselbe enthielt 57.68% Molybdän und 8.21% Stickstoff, während Molybdänamid,  $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$ , 60% Molybdän und 17.56% Stickstoff verlangt.

Bei einem dritten Versuche wurde das Produkt, während es noch in Chloroform suspendiert war, mit wässerigem Ammoniak geschüttelt. Eine schwarz gefärbte Substanz blieb beim Filtrieren zurück; dieselbe änderte rapid ihre Farbe und gab beim Trocknen fortwährend Ammoniak ab. Sie enthielt 56.57% Molybdän. Bei Wiederholung des Versuches extrahierten wir das Reaktionsprodukt 28 Stunden lang mit Alkohol, und wuschen es dann mit Ammoniak, bis alle Spuren von Chlor verschwunden waren. Der trockene Rückstand hatte eine bräunlichrote Farbe und war amorph.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 376.



Analyse: 0.2463 g Substanz gaben 0.2200 g  $\text{MoO}_3 = 59.52\%$  Mo.

0.2408 g Substanz, nach der DUMASSCHEN Methode analysiert, gaben 12.6 ccm Stickstoff bei  $16.5^\circ \text{C}$ . und 758 mm Barometerstand, oder  $6.06\%$  N.

Molybdänylmonamid  $\text{MoO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  verlangt  $59.62\%$  Mo und  $8.69\%$  N.

Eine neue Portion Material wurde dargestellt und in einem Exsiccator getrocknet, wo dieselbe jedoch fortwährend Ammoniak abgab und bei der Analyse demnach einen veränderlichen Molybdängehalt lieferte.

Fassen wir die zuverlässigen analytischen Daten, welche in unserem Besitz sind, zusammen, so ergeben sich in zwei Fällen:

und  $57.68\%$  Mo und  $59.52\%$  Mo  
 $8.21\%$ ,  $6.06\%$  und  $7.79\%$  N,

Werte, welche vielmehr auf das Vorhandensein eines Monamids  $\text{MoO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  als auf dasjenige eines Diamids  $\text{MoO}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  hinweisen.

Wir machten zahlreiche Versuche, um das letztere zu isolieren, aber die zur Elimination des Chlorammonium eingeführten Reagentien brachten Faktoren ins Spiel, welche das erwünschte Produkt zersetzten. Wir sind überzeugt, dass unsere Analysen die Gegenwart eines Monamids darthun. Dass ein Diamid zweifellos gebildet wird, folgt aus der Thatsache, dass eine regelmässige und anhaltende Entwicklung von Ammoniak stattfindet, welche von einem allmählichen Farbenwechsel von schwarz bis bräunlichschwarz und eventuell bis weiss begleitet ist, so dass endlich lediglich molybdänsaures Ammoniak, oder Molybdänsäure zurückbleibt.

#### Einwirkung von Äthylamin auf Molybdänylchlorid.

3 g Äthylamin und 3.3 g Molybdänylchlorid wurden in gut gekühltem, absolutem Chloroform zusammengebracht, salzsaures Äthylamin entwich und ein schwarz gefärbter, flockiger Niederschlag schied sich an den Seiten und am Boden der Flasche ab, nach mehrtägigem Stehen war derselbe krystallinisch und weiss geworden. Nachdem dieser Niederschlag von der darüberstehenden Flüssigkeit befreit und wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen war, blieb ein leichtes, poröses Pulver zurück, welches allmählich beim Liegen an der Luft eine rötlichbraune Farbe annahm. Es war unlöslich in Chloroform, Alkohol oder Ather, erwies sich jedoch als löslich in Wasser und gab beim Digerieren mit Alkalien Äthylamin.

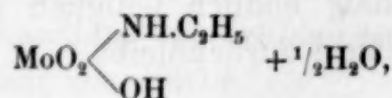
Analysen:

- I. 0.2504 g lufttrockenes Material gaben 48.56 % Mo.  
 II. 0.3198 g Substanz, eine Stunde bei 60° getrocknet, gaben 48.88 % Mo.  
 III. 0.2108 g Substanz, getrocknet bei 100° C., gaben 49.88 % Mo.  
 VI. 0.2036 g lufttrockener Substanz enthielten 11.05 % Kohlenstoff und 3.88 % Wasserstoff.  
 V. 0.2025 g lufttrockenes Material gaben, nach WILL und VARRENTRAPs Methode, 7.02 % N.

Ein Diäthylamid  $\text{MoO}_2 \begin{matrix} \text{NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  würde verlangen: Mo 44.44 %, C = 22.22 %, H = 5.55 % und N = 12.95 %, während

ein Monamid, oder Oxyamid  $\text{MoO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  verlangen würde: 50.79 % Mo, 12.69 % C, 3.70 % H und 7.40 % N.

Wir haben demnach Belege für die Bildung eines Monäthylamid. Betrachtet man die drei Molybdänbestimmungen, so fällt auf, daß das lufttrockene Material und das bei 60° C. getrocknete, den Versuchen nach dasselbe Resultat gaben, während die bei 100° C. getrocknete Substanz einen höheren Wert lieferte. Wir wagten es deshalb nicht, das bei den anderen Bestimmungen benutzte Material zu erhitzen, da wir wußten, daß es sich leicht zersetzt. Geben wir jedoch zu, daß Feuchtigkeit vorhanden war, oder nehmen wir an, daß ein geringer Betrag von Wasser zur Zusammensetzung unseres Produktes gehört, so weichen die von uns angeführten Zahlen nicht weit von den theoretisch geforderten ab. Angenommen daher, daß unser Produkt korrekt ausgedrückt wird durch die Formel:



so würde die Theorie verlangen:

		Gefunden:
Mo	48.48 %	48.56—48.88 %
C	12.12 „	11.03 %
H	4.04 „	3.88 „
N	7.04 „	7.02 „

Bei einem zweiten Versuche wurde ein entschiedener Überschuß von Äthylamin angewandt. Das gewonnene Produkt war nahezu schwarz, wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt; hierauf war es rötlich-braun. Beim Aussetzen an der Luft wurde Äthylamin abgegeben und die Substanz färbte sich allmählich weiß. Mit Salpetersäure reagierte sie heftig, war unlöslich in Chloroform, Alkohol und Äther,



jedoch löslich in Wasser. Alkalien veranlaßten die Entwicklung von Äthylamin. Die Substanz löste sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

Eine frischbereitete Probe wurde, nachdem sie zwischen Filtrierpapier getrocknet und so schnell als möglich gewogen war, analysiert:

0.2791 g Material gaben 45.14% Molybdän, während  $\text{MoO}_2(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  44.44% verlangt.

Eine spätere Analyse, welche ein oder zwei Tage nach der gerade mitgeteilten ausgeführt wurde, zeigte eine entschiedene Änderung in der Zusammensetzung, — eine wirkliche Umwandlung in Monoäthylamid, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

I. 0.4914 g Substanz gaben 48.84% Mo.

II. 0.1505 g Substanz gaben 11.69% Kohlenstoff und 4.97% Wasserstoff.

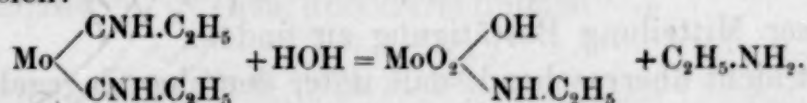
Bei einem dritten Versuche, bei welchem wir 7 g Molybdänylchlorid und 7.5 g Äthylamin verwandten, wurde dieselbe dunkelgefärbte Verbindung erhalten. In diesem Falle destillierten wir das Chloroform ab und zogen den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus, um die letzten Spuren von Äthylaminhydrochlorid zu entfernen. Das vollständig trockene Material zeigte eine rötlichbraune Farbe.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.2170 g Substanz gaben 48.66% Molybdän.

II. 0.2482 g Substanz lieferten 11.12% Kohlenstoff und 4.35% Wasserstoff.

Die analytischen Resultate der Produkte von Versuchen II und III stimmen sehr genau mit einander überein, wie auch mit denen, welche von dem Material im ersten Versuche erhalten wurden. Das rötlichbraune Material des zweiten und dritten Versuches entstand aus einer Substanz, die zuerst schwarz war, und welche, nach der einzigen von uns gegebenen Molybdänbestimmung, Molybdänyldiäthylamid sein muß. Diese Verbindung zerfällt bei der Einwirkung von Feuchtigkeit und der Entwicklung von Äthylamin in ein Oxymolybdänyläthylamid. Die Umsetzung geht wahrscheinlich wie folgt vor sich:



Es muß jedoch bemerkt werden, daß die gefundenen Molybdän-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte für die von diesem Reaktionsprodukt geforderten zu niedrig sind, jedoch kann man, entsprechend der Formel  $\text{HO}.\text{MoO}_2.\text{NHC}_2\text{H}_5.1/2\text{H}_2\text{O}$  die Absorption eines halben Moleküls Wasser annehmen. Hiernach würde sich ergeben:

Berechnete Prozente:	Gefundene Prozente:
Mo 48.48	48.84—48.66.
C 12.12	11.69—11.12.
H 4.04	4.87— 4.35.

Da diese Produkte so unbeständig sind, gaben wir alle Hoffnung auf, besser übereinstimmende Resultate zu erhalten. Bei der Substitution von Anilin an Stelle von Äthylamin wurden Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung wesentlich variierte und zwar je nach der Temperatur, bei welcher die Reaktion ausgeführt wurde, sowie auch nach dem Verdünnungsgrade. Wegen Mangel an bestimmtem Anhalt in Bezug auf die Konstitution gaben wir diese Richtung unserer Versuche auf.

Nach den obigen experimentellen Daten zu schliessen, ist die Molybdänylgruppe ( $\text{MoO}_2$ ) offenbar nicht fähig, zwei Amidogruppen festzuhalten, um ein stabiles Produkt, wie  $\text{MoO}_2(\text{NH}_2)_2$  zu bilden. Die Existenz desselben, wenn sie überhaupt möglich ist, ist von kurzer Dauer. Dasselbe können wir von Amidomolybdänsäure,  $\text{MoO}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{NH}_2$  behaupten, denn, während die Anzeichen von Reaktionen und die analytischen Resultate für ihre Bildung sprechen, ist ihre Neigung, schnell in gewöhnliches molybdänsaures Ammoniak überzugehen, gross. Substituiert man jedoch ein Äthylamin für das Ammoniak, so ist die Stabilität des Reaktionsproduktes augenscheinlicher. Dafs Molybdänyldiäthylamid gebildet wird, ist sicher; jedoch besitzt es nicht genügende Beständigkeit, um lange stabil zu verbleiben. Immerhin sind Belege vorhanden, dafs das Oxyprodukt  $\text{MoO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  eine verhältnismässig konvenierendere Form ist. Ohne Zweifel wirkt die Einführung der positiven Äthylgruppe günstig auf die Bildung dieser substituierten Molybdänsäureamide ein.

Hiernach scheint uns die Ansicht von SMITH und LENHER, dafs die von ihnen durch direkte Einwirkung von Ammoniakgas auf trockenes Molybdänylchlorid erhaltenen Verbindungen Zersetzungsprodukte der Amide von Molybdänsäure seien, in den experimentellen Daten dieser Mitteilung Bestätigung zu finden.

Es ist nicht überraschend, dafs unter den eben angegebenen Bedingungen die erhaltenen Verbindungen keine Stabilität zeigten, und dafs sie diese Eigenschaft nicht äufserten, als die Reaktion durch Hitze unterstützt und durch verdünnende Lösungsmittel nicht verzögert wurde.

Überblicken wir die übrigen Elemente von Gruppe VI, oder — was vielleicht besser wäre — die Chloride ihrer Dioxyde mit Rück-



sicht auf ihr Verhalten gegen Ammoniak-, um Molybdän, oder sein Dioxyd, mit den anderen Gliedern zu vergleichen, so werden wir finden, daß für Schwefel, oder Sulphurylchlorid ein Sulphamid  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  existiert, und ein Sulphimid  $\text{SO}_2\text{NH}$ , welches erhalten wird, wenn Ammoniak auf Sulphurylchlorid in Chloroformlösung einwirkt. Keine Amidoderivate kennen wir beim Selen oder Tellur. Chrom, das erste Glied der mehr metallischen Abteilung von Gruppe VI bildet  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , Chromylchlorid. HEINTZE<sup>1</sup> erhielt aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak auf seine Chloroformlösung die Verbindung:  $\text{NH}_4\text{O}—\text{CrO}_2—\text{CrO}_2—\text{CrO}_2—\text{O.NH}_4$  und aus chlorchromsaurem Kali durch ähnliche Behandlung  $\text{KO}—\text{CrO}_2—\text{NH}_2$ , aber in keinem Falle gelang es ihm, das wahre Amid  $\text{CrO}_2(\text{NH}_2)_2$  herzustellen. Bemühungen in dieser Richtung sind im hiesigen Laboratorium bisher von keinem Erfolg begleitet gewesen. Im Chromyl,  $\text{CrO}_2$ , beobachteten wir also den Beginn der Unfähigkeit des metallischen Oxydes, mehr als eine Amidogruppe festzuhalten. Selbst beim Molybdän ist das Monamid unbeständig, beim Wolfram ist bis jetzt noch keine experimentelle Arbeit unter denselben Bedingungen wie bei den anderen Elementen durchgeführt worden, aber es ist kaum zu erwarten, daß die Wolframylgruppe,  $\text{WO}_2$ , auch nur eine einzige Amidgruppe festhalten würde.

Wird Uranylchlorid,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, so entsteht das Produkt  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 + \text{Äther}$ , welches sich durch fortgesetztes Trocknen im luftleeren Raum in  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$  umwandelt. Dieser Körper ist anscheinend nichts anderes als ein Additionsprodukt. Eine Substitution hat in diesem Falle nicht stattgefunden wie in früheren Fällen, es sei denn, wir sagen, daß die Uranylgruppe den Wasserstoff in Chlorammonium substituiert hat. Dieses ist in der That nicht überraschend, wenn wir das hohe Atomgewicht des Urans und seine Stellung im periodischen System in Betracht ziehen. Das ganze Verhalten von Molybdän in den von uns angedeuteten Punkten scheint mit seiner Stellung in diesem System übereinzustimmen.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* N. F. (1871) 4, 220.

*Universität Pennsylvanien, September 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1894.

# Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid.

Notiz von E. A. SCHNEIDER.

Seit MERZ<sup>1</sup> und PASCHKOWETZKY<sup>2</sup> die vorzügliche Darstellungsmethode des Magnesiumnitrids durch Leiten von Ammoniak über glühendes Magnesium ausgearbeitet haben, ist dasselbe ein sehr leicht zugänglicher Körper geworden. Von diesem Umstande Gebrauch machend, hat neuerdings SMITS<sup>3</sup> die Eigenschaften dieser Verbindung einer gründlichen Untersuchung unterworfen. BRIEGLEBS und GEUTHERS<sup>4</sup> Versuche jedoch über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Nitrid wurden von ihm nicht wiederholt.

Diese Pioniere auf dem Gebiete der anorganischen Nitride arbeiteten natürlicherweise mit winzigen Mengen des schwer zugänglichen Nitrides; ihre Resultate konnten deshalb nicht genau ausfallen.

Statt Phosphorpentachlorid wandte ich das Trichlorid an, welches mit Zuhilfenahme von Stickstoff über das Nitrid geleitet wurde. Bei Rotglut findet eine sehr intensive Reaktion statt; der Röhreninhalt wird fast weißglühend und gleichzeitig destilliert eine große Menge Phosphor ab. Verliefe die Reaktion nach der Gleichung  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{PCl}_3 = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{PN}$ , so müßten 12.5 g Nitrid – 35.62 g  $\text{MgCl}_2$  nebst 11.25 g PN liefern. Der Röhreninhalt wog nach beendeter Reaktion ungefähr 30 g und bestand zum größten Teil aus Magnesiumchlorid nebst Phosphor. Nach Auslaugen mit Wasser hinterblieben 7.20 g eines hellbraunen Pulvers. Die qualitative Analyse dieses Produktes ergab die Anwesenheit reichlicher Mengen von Magnesium, Phosphor und Stickstoff und einer geringen Menge Chlor. Eine quantitative Analyse ergab 19.26% Mg.

Bei einem Versuche, das Magnesium mittelst verdünnter Salzsäure zu extrahieren, gelang dieses nicht vollständig und gleichzeitig ging Phosphorsäure in Lösung, so daß von dieser Reinigungsmethode Abstand genommen werden mußte.

Die Möglichkeit der Darstellung eines Phosphornitrides auf pyrogenem Wege erscheint diesem Versuche zufolge nicht wahrscheinlich. Das Auftreten reichlicher Phosphormengen bei dieser Reaktion deutet jedenfalls darauf hin, daß die Affinität des Stickstoffes zu Phosphor bei höherer Temperatur eine sehr geringe ist.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3940.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. [2] 47, 89.

<sup>3</sup> Rec. trav chim. d. Pays-bas 12, 3, 198.

<sup>4</sup> Lieb. Ann. 123, 234.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1894.



## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers**, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Denkschr. math.-physik. Klasse der kaisert. Akad.* 61.)

Dem Quecksilberdampfe kommen mehrere Linienspektren und ein Bandenspektrum zu. Erstere sind zwar teilweise schon von KAYSER und RUNGE, von HARTLEY und ADENEY, HUGGINS und THALÉN untersucht worden, doch bieten die Versuche von EDER und VALENTA eine höchst notwendige Erweiterung und Korrektur. Linienreicher als das Bogenspektrum ist das Spektrum im Flaschenfunken zwischen Quecksilberelektroden. Das linienreichste aber wird erhalten, wenn man die Flaschenfunken durch GEISSLER-Rohre, deren Kapillare von Quecksilberdämpfen durchströmt wird, schlagen läßt. Höchst wichtig ist die Auffindung eines Bandenspektrums, welches so vollkommen verschieden von den Linienspektren ist, daß ersteres keineswegs als eine weniger deutlich entwickelte Form der letzteren anzusehen ist. Da die Linienspektren und das Bandenspektrum bei derselben Dicke der leuchtenden Schicht erhalten wurden, hat die Dicke der Schicht keinen entscheidenden Einfluß auf das Auftreten der beiden verschiedenen Spektren. Das Bandenspektrum erscheint vollkommen ausgebildet, wenn man den Funken einer kräftigen Induktionsrolle durch Vakuumröhren schlagen läßt, in denen sich ein Tropfen Quecksilber befindet und welche während des Versuches einseitig erhitzt werden, so daß das Quecksilber abdestilliert. Die Dämpfe entweichen durch die Kapillare in den weiteren Teil der Röhre, wo sie sich verdichten, so daß ein fortwährendes Steigen des Druckes in den Röhren verhindert wird. Ohne Zweifel kommt das Bandenspektrum einer niedrigeren Temperatur zu. Der Einfluß des Druckes ist selbstverständlich. Da somit dem Quecksilberdampfe unter sich qualitativ vollkommen verschiedene Linien- und Bandenspektren zukommen, so kann bei der bewiesenen Einatomigkeit dieses Dampfes weder ÄNGSTRÖMS noch LOCKYERS, noch WÜLLNERS Erklärung der Banden- und Linienspektren als ausreichend gelten, denn erstere nehmen als Ursache der verschiedenen Erscheinungen eine verschiedene Größe der Gasmoleküle an, letzterer aber führt die Linien auf Schwingungen der Atome im Molekül zurück. Die Linien des Quecksilberspektrums, welche in allen Formen des Linienspektrums auftreten und in beschränkter Anzahl als untrennbare Begleiter des Bandenspektrums auftauchen, entsprechen den „basischen Linien“ LOCKYERS.

Hofmann.

**Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen**, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Denkschr. math.-physik. Klasse der kaisert. Akad.* 61.)

Die Untersuchung des Bogenspektrums des Kaliums und Natriums hat die von KAYSER und RUNGE erhaltenen Resultate bestätigt mit Ausnahme der Kaliumlinien  $\lambda = 3034.9, 2992.3, 2963.4, 2942.8$ , welche Verf. niemals beobachten konnten. Im sichtbaren Teile des Funkenspektrums von K und Na fanden sich alle von THALÉN aufgefundenen Linien vor. THALÉN hat demnach ent-

gegen KAYSER und RUNGE wahre Kaliumlinien beobachtet. Sowohl beim Funken- als auch beim Bogenspektrum des K, Na und Li tritt in dieser Reihenfolge das kontinuierliche Spektrum abnehmend auf. Das K- und das Na-Spektrum sind nicht nur im sichtbaren Teile, wie dies schon LECOQ angiebt, mit der Temperatur variabel, sondern noch mehr im ultravioletten Teile. Die genaue spektrographische Aufnahme dieses Teiles ist das Hauptverdienst der Verfasser. Die verschiedenen Temperaturen lagen zwischen 1000 und 100.000° C. Da das Cadmiumspektrum vielfach als Normalspektrum zur Orientierung verwendet wird, ist die Bestätigung der von KAYSER und RUNGE gemachten Beobachtung sehr wichtig, daß dem Cd im Bogen (ca. 3500° C.) mehrere Hauptlinien eigen sind, die im Funkenspektrum fehlen, oder mit sehr geringer Intensität auftreten und umgekehrt. Im Bogenspektrum finden sich mehrfache Linien- gruppen, deren Hauptlinien nahe neben andere Hauptlinien des Funkenspek- trums fallen, so daß Verwechselungen vorgekommen sind. So existiert eine Doppellinie  $\lambda = \begin{cases} 4415.9 \\ 4413.2 \end{cases}$  deren brechbarere Komponente im Bogenspektrum eine starke Hauptlinie darstellt, während die weniger brechbare fast unsichtbar ist, wogegen im Funkenspektrum des Cadmiums die Intensitätsverhältnisse der beiden Linien sich geradezu umkehren. Man nahm bis jetzt an, daß MASKARTS Linie (Funkenspektrum)  $\lambda = 4414.5$  (nach THALÉN  $\lambda = 4415.6$ ) identisch mit der Linie des Bogenspektrums  $\lambda = 4413.2$  sei und erstere nur einen ungenauen Wert der damit identischen Linien darstellt. Es ist aber die MASKARTSche Cd-Linie No. 7 mit der  $\lambda = 4415.9$  identisch. Ähnlich wurde die Doppellinie des Funkenspektrums No. 8 ( $\lambda = \begin{cases} 3988.4 \\ 3984.7 \end{cases}$ ), welche im Bogen fehlt, mit der dort allein auftretenden  $\lambda = 3981.9$  verwechselt. Es wurde daher die MASKARTSche Numerierung der Cd-Linien neu sicher gestellt. Die Existenz zweier Spektren für Cd ist bei der Einatomigkeit des Cd-Dampfes für die Erklärung der Spektren 1. und 2. Ordnung von derselben Bedeutung, wie dies beim Hg angegeben wurde.

Hofmann.

**Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern**, von H. LANDOLT. (*Sitzungsber. der kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. Mathem.-Naturwissensch. Kl.* [1894], 351—363.)

**Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze**, von E. GOLDSTEIN. (*Sitzungsber. der kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. Mathem. Naturwissensch. Kl.* [1894], 365—373.)

**Einige Beiträge zur Kenntnis der isomorphen Mischkrystalle**, von H. AMBRONN und M. LE BLANC. (*Ber. kgl. sächs. Ges. d. Wissensch. Leipzig* [1894], 173—184.)

Mischkrystalle von Baryumnitrat und Bleinitrat gaben im Refraktometer keine Grenze der Totalreflexion, im polarisierten Licht untersucht, zeigten sie sich positiv doppelbrechend, während die Krystalle der reinen Substanzen vollständig optisch isotrop sind. Löst man aus derartigen Mischkrystallen das Bleinitrat heraus, indem man die Krystalle in eine konzentrierte Baryumnitrat- lösung giebt, so bleibt ein optisch isotropes Skelett von reinem Baryumnitrat zurück, während beim Herauslösen des Baryumnitrats eine lockere Masse zurück- bleibt, welche gleichfalls aus optisch isotropen Partikeln besteht. Ebenso waren die Resultate bei Mischkrystallen von Strontium- und Bleinitrat, nur daß diese



negativ doppelbrechend waren. In den Lösungen, in welchen letztere gezüchtet waren, bildeten sich gegen den Schluß monokline, wasserhaltige Mischkrystalle, eine Form, in welcher das Bleinitrat rein nicht bekannt ist; beim Herauslösen des Strontiumnitrats zerfielen die Krystalle vollständig. Mischkrystalle der drei Salze zeigten zonaren Aufbau aus doppelbrechenden und isotropen Schichten, und zwar negativen Kern mit isotropem und positivem Rand. Beim Entwässern der wasserhaltigen monoklinen Krystalle zeigte sich, daß sich diese sofort in die reguläre Modifikation umlagerten. Chlorsilberchlornatriumkrystalle ließen das Chlorsilber nicht herauslösen und zerfielen mit Wasser sofort; es liegen nicht Mischkrystalle, sondern ein Doppelsalz vor. Mischkrystalle von Silber- und Natriumnitrat in wohlausgebildeten Rhomboëdern liefern beim Herauslösen des Silbernitrats ein festes Gefüge von Natriumnitrat, während beim Herauslösen des Natriumnitrats das Silbernitrat sogleich in die stabile rhombische Modifikation übergeht. Es folgt aus diesen Versuchen, daß chemische Verbindungen — krystallwasserhaltige Körper und Doppelsalze — beim Entziehen des einen Bestandteils den Rest nie unverändert zurücklassen, ähnlich verhalten sich Mischkrystalle, bei welchen der zurückbleibende Teil sich in labilem Gleichgewicht befindet, während beim Herauslösen eines Bestandteils aus gewöhnlichen Mischkrystallen der Rest in Form eines mehr oder weniger festen Skeletts zurückbleibt.

Weinschenk.

## Anorganische Chemie.

### Über basische Calciumsalze, von TASSILY. (*Compt. rend.* 119, 371—373.)

Thermochemische Angaben über die Lösungswärme des Oxybromids  $\text{CaBr}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HBr}$ , des analog zusammengesetzten Oxyjodids in  $\text{HJ}$ , sowie über die Bildungswärmen aus Halogensalz (fest) + Kalk (fest) + Wasser (flüssig).

Friedheim.

### Über die Beständigkeit wässriger Sublimatlösungen, von E. BURCKER. (*Compt. rend.* 119, 340—342.)

Die leichte Zersetzbarkeit von verdünnten Sublimatlösungen, die Verf. früher beobachtete (*Diese Zeitschr.* 7, 106), wird durch einen Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Weinsäure aufgehoben. Das oft zum Färben von verdünnten Sublimatlösungen verwandte Indigokarmin wirkt nicht zersetzend. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 106, 186 und 280 Ref.)

Rosenheim.

### Über Kohlensäurehydrat, von P. VILLARD. (*Compt. rend.* 119, 368—371.)

Dasselbe hat die Zusammensetzung  $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , entspricht also dem  $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe Hydrat bilden  $\text{SO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , und auch die Krystallform ist bei allen dieselbe. Alle Hydrate sind inaktiv. Dem Verf. scheint hier ein allgemeines Gesetz für alle Gashydrate, mit Ausnahme derjenigen der Wasserstoffsäuren, vorzuliegen.

Friedheim.

### Untersuchungen über einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, von BERTHELOT und VIEILLE. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 339—351.)

Der bei der Explosion von stickstoffwasserstoffsauem Ammonium  $\text{N}_4\text{H}_4$  auftretende Druck ist annähernd dem gleich, welchen das französische rauchschwache Armeepulver ausübt. Es tritt, wie die Untersuchung der Verbrennungsgase zeigte, der Zerfall nach der Gleichung  $2\text{N}_4\text{H}_4 = 3\text{N}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NH}_3$  ein.

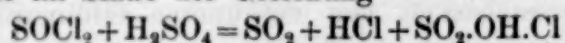
Nur 11–20% des Ammoniaks zerfallen in Stickstoff und Wasserstoff, ein Umstand, der die Explosionskraft der Verbindung erhöht, da der Zerfall des gesamten Ammoniaks soviel Wärme absorbieren würde, daß der Druck erheblich geringer werden müßte. Verf. berechnen die Temperatur bei der Explosion auf 1350–1500°, und die von 1 kg Salz entwickelte Gasmenge bei 0° und 760 mm auf 1148 l. — Durch Neutralisation der Stickstoffwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd wird das in Wasser lösliche, in weißen Nadeln krystallisierende Salz  $N_3Hg$  erhalten. Es ist außerordentlich explosiv und zeigt ein dem Knallquecksilber analoges Verhalten. Ebenso verhält sich das durch Ausfällung der Säure mit Merkuronitrat erhaltene  $N_3Hg$ . Es übt bei der Explosion einen ähnlichen Druck aus wie gewöhnliches Schießpulver. Die Zersetzungswärme eines Grammoleküls beträgt +144.6 Cal. (Vergl. hierzu die früheren Angaben von TH. CURTIUS [*Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3341], in denen auch schon ein  $N_3Hg$  beschrieben ist.)  
*Rosenheim.*

**Über Thiohypophosphate**, von C. FRIEDEL. (*Compt. rend.* **119**, 260–264.)

Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorpentasulfid oder mit rotem Phosphor und Schwefel im zugeschmolzenen Rohr bei Rotglut und Anwendung geeigneter Reinigungsmethoden werden erhalten: Eisenthiohypophosphat,  $Fe_2P_2S_6$ , in glänzenden, grauschwarzen, hexagonalen Blättchen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen verbrennen. Aluminiumthiohypophosphat, weiß, krystallinisch, wird an feuchter Luft unter Bildung von  $H_2S$  zersetzt. Zinkthiohypophosphat, blaßgelb und krystallinisch,  $Cu_2P_2S_6$ , braungelbe kleine Nadeln;  $Pb_2P_2S_6$ , orangegelb, krystallinisch;  $Ag_4P_2S_6$ , schwefelgelb;  $Hg_2P_2S_6$ , schwefelgelb, wird von Wasser zersetzt und ist sublimierbar. Zinnthiohypophosphate,  $Sn_2P_2S_6$  und  $SnP_2S_6$ , beide orangegelb bis braungelb, werden leicht von Wasser zersetzt.  
*Friedheim.*

**Einwirkung von Thionylchlorid auf einige anorganische und organische Verbindungen**, von CH. MOUREU. (*Compt. rend.* **119**, 337–340 und *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 767–770.)

Oxalsäure und Ameisensäure werden in  $CO_2$  und  $CO$  verwandelt. Schwefelsäure giebt entweder im Sinne der Gleichung



Monochlorhydrin, oder wie folgt  $3SOCl_2 + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 4HCl +$   
 $\begin{matrix} SO_2.OCl \\ >O \\ SO_2.OCl \end{matrix}$

Pyrodichlorhydrin. Salpetersäure greift heftig an und oxydiert zu Schwefelsäure, auch Ortho- und Metaphosphorsäure und Borsäure wirken zersetzend. *Friedheim.*

**Über Chrom**, von HENRY MOISSAN. (*Compt. rend.* **119**, 185–191.)

Chromkarbid,  $Cr_3C_2$ , wurde durch Erhitzen von metallischem Chrom (erhalten aus  $Cr_2O_3$  und Kohle) mit einem großen Überschuss von Kohle im elektrischen Ofen (Zeitdauer 10–15 Min., 350 Ampère, 70 Volts) in Krystallen, welche in einer zerbrechlichen Schmelze eingebettet sind, erhalten. Glänzende, fettig aussehende Blättchen, die von konz. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht, von verdünnter Chlorwasserstoffsäure langsam gelöst werden. Spez. Gew. 5.62. — Chromkarbid,  $Cr_4C$ , bisweilen bei obigen Versuchen erhaltene braune Krystalle von 1–2 cem Länge. Spez. Gew. 6.75. — Chrom. Das aus Oxyd und Kohle dargestellte Metall wird am besten durch geschmolzenen Ätzkalk (wobei Acetylencaesium entsteht) von Kohlenstoff be-



freit. Der Gehalt an demselben geht dabei auf 1.5—1.9% herunter. Das so behandelte Metall krystallisiert anscheinend regulär und ist luftbeständig. Ganz reines Metall wurde dadurch erhalten, daß in einem mit dem Doppeloxyd von Calcium und Chrom ausgefütterten Kalkiegel das kohlenhaltige Metall umgeschmolzen wird. Dasselbe schmilzt schwerer als Platin, ist unmagnetisch, hat das spez. Gew. 6.92 und verbrennt im Knallgasgebläse unter Funkensprühen. An feuchter Luft wird es oberflächlich oxydiert und matt. Giebt in Form von Feilspänen im Schwefeldampf bei 700°, wenn geschmolzen bei 1200°, im Schwefelwasserstoffstrom Sulfid. Bei derselben Temperatur oxydiert  $\text{CO}_2$  oberflächlich,  $\text{CO}$  giebt Karbide des Chroms und Oxyd. Bei dunkler Rotglut bildet  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  energisch Oxyd. — Chromsilicium entsteht direkt aus den Elementen; wird von Säuren und schmelzenden Alkalien und Salpeter nicht angegriffen. Ritzt Rubin. — Borsilicium entsteht analog mit ähnlichen Eigenschaften.

Friedheim.

## Analytische und Angewandte Chemie.

### **Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod, von M. FRANÇOIS.**

(*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 249—254.)

Man giebt ca. 0.50 g des zu analysierenden festen Salzes in eine Platinschale, die mit dem negativen Pole einer Batterie von zwei BUNSEN-Elementen verbunden ist; dann fügt man ca. 20 ccm einer Lösung von 20 g Ammoniumnitrat in 100 ccm reinem Ammoniak hinzu und schließt den Strom durch möglichst seichtes Eintauchen eines sehr dicken Platindrahtes, der als positive Elektrode dient. Nach vier Stunden hat sich unter zeitweisem Umrühren alles Hg vom Boden der Schale abgeschieden. Die Gewichtszunahme der Schale giebt nach dem Waschen mit obiger Lösung, mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther die Menge des vorhandenen Hg an. Das Jod wird nach dem Entfernen des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NaOH}$ , Ansäuern mit verdünnter  $\text{NO}_3\text{H}$  und event. Entfärben mit  $\text{SO}_2$  titriert.

Hofmann.

### **Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren, von G. LUNGE und A. LWOFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 345—350.)**

Verf. haben die verschiedenen Methoden zum Nachweis der salpetrigen Säure und Salpetersäure einer Prüfung unterzogen und erhielten die genauesten Resultate bei kolorimetrischer Bestimmung der Salpetersäure unter Anwendung einer Brucinlösung und bei Anwendung einer Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin in Wasser und Eisessig unter Zusatz einer gewissen Menge von Sulfanilsäure zur Kolorimetrie der salpetrigen Säure.

Zur Darstellung der Brucinlösung werden 0.2 g Brucin in 100 ccm konz. reiner Schwefelsäure gelöst. Eine Normallösung, die 0.01 mg Stickstoff in 1 ccm enthält, wird erhalten, indem man 0.0721 g  $\text{KNO}_3$  in 100 ccm Wasser löst und 10 ccm dieser Lösung mit konz. Schwefelsäure auf 100 ccm auffüllt. Die quantitative Bestimmung wird in engen kolorimetrischen Cylindern vorgenommen, in deren einem man 1 ccm der Normallösung mit 1 ccm Brucinlösung mischt und mit konz. Schwefelsäure auf 50 ccm auffüllt. Die Mischung erwärmt man in einem Kolben auf 70—80° bis sie schwefelgelb geworden ist,

bringt die abgekühlte Lösung in den Cylinder zurück und vergleicht die ebenso behandelte, zu untersuchende Flüssigkeit mit der Normallösung in der für kolorimetrische Bestimmungen üblichen Art und Weise.

Zur Darstellung des Reagens auf salpetrige Säure wird 0.1 g reines  $\alpha$ -Naphthylamin in 100 ccm Wasser gelöst mit 5 ccm Eisessig und einer Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser versetzt. Zur Darstellung der Normallösung werden 0.0493 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gelöst und hiervon 10 ccm mit 90 ccm reiner Schwefelsäure versetzt (1 ccm = 0.01 mg N). Zur Bestimmung werden 1 ccm des Reagens mit 40 ccm Wasser verdünnt, 5 g festes Natriumacetat zugesetzt, 1 ccm der Normallösung, bzw. der Untersuchungslösung, zugegeben und ohne Erwärmung in der üblichen Weise verglichen.

Rosenheim.

**Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der österreichischen alpinen Montangesellschaft zu Neuberg**, von H. v. JÜPTNER. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 361—366.)

Verf. untersucht die in der Technik gebräuchliche EGGERTZsche Phosphorprobe — Bestimmung des Phosphorgehaltes aus dem Volumen des abgesetzten Phosphormolybdänniederschlags — auf ihre Genauigkeit und stellt die vorteilhafteste Arbeitsmethode fest.

Rosenheim.

**Schneller Nachweis des Zinns**, von M. G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 207—212.)

In einem Salzgemisch weist man das Zinn nach, indem man die Lösung in einem Platingefäß mit einem Tropfen Schwefelsäure ansäuert und eine Zinkplatte zugleich Flüssigkeit und Platin berühren läßt. Man wäscht das Zink mit Wasser, löst in Salzsäure, dampft zur Trockne, zieht mit ein paar Tropfen Wasser aus und giebt diese zu einer Lösung von 10 Teilen Ammonmolybdat, 100 Teilen  $H_2O$ , 180 Teilen konz. Schwefelsäure. Eine augenblickliche Blaufärbung erlaubt, auf die Gegenwart von Zinn zu schließen. Zum Nachweis von Spuren Zinns in Legierungen dampft man mit mehreren Tropfen Salzsäure ein, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf und giebt diese zu einigen Kubikcentimetern einer warmen Kakothelinlösung. Amethystfärbung, die durch Alkalien in blau, oder infolge von Oxydation durch die Luft in grün übergeht, deutet auf Zinn. Obige Kakothelinlösung erhält man durch Behandeln von 0.5 g Brucin mit 5 ccm Salpetersäure in der Kälte. Nach erfolgter Lösung giebt man 250 ccm  $H_2O$  zu und kocht 10—15 Min. lang. Nach dem Erkalten ergänzt man auf 250 ccm mit Wasser. Metazinnsäure wird mit 1 ccm  $H_2O$  und  $\frac{1}{2}$  ccm Salzsäure behandelt. Eine eingetauchte Zinkplatte scheidet auf ihrer Oberfläche das Zinn ab, worauf man wie oben verfährt.

Hofmann.

**Über die quantitative Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel mittels der Oxalatmethode nach Prof. A. CLASSEN**, von G. NASS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 501—508.)

Verf. prüft die CLASSENSchen Oxalatmethoden und findet, daß sie für die quantitative Bestimmung von Magnesium und Zink gute Resultate liefern, dagegen für Mangan, Kobalt und Nickel nicht anwendbar sind.

Rosenheim.

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse**, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 388—389.)

Vorschriften zur elektrolytischen Ausfällung von Quecksilber neben Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Mangan. (Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 318.) Rosenheim.



**Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen**, von L. HOULLEVIGUE.  
(*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 351—384.)

**Die Elektrolyse geschmolzener Salze**, von CLAUDE VAUTIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 448—455.)

Die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz hat vor der einer Kochsalzlösung große Vorteile, da geschmolzenes Salz schon durch einen Strom von 2 Volt Spannung zersetzt werden kann, während zur Zersetzung einer Lösung  $3\frac{1}{2}$  Volt nötig sind und der Widerstand einer Lösung größer ist, als der des geschmolzenen Salzes. Es erwies sich, entgegen früheren Angaben desselben Verf., welcher früher mit Quecksilberkathoden arbeitete, als vorteilhafter, geschmolzenes Blei, das 20% Natrium aufnimmt, als Kathode anzuwenden. Als Anode dient eine besonders präparierte Kohle. Aus der Bleinatriumlegierung wird durch Wasser Natronlauge, oder durch Wasserdämpfe Ätznatron gewonnen; das zurückbleibende Blei wird durch Umschmelzen gereinigt. Durch Schmelzen des Bleinatriums unter einer Schicht von Ätznatron soll nach der Gleichung  $\text{NaOH} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$  Natriumoxyd entstehen, aus welchem Produkte Natrium-superoxyd erhalten werden kann. Rosenheim.

**Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften von Gasen**, von FRANCIS. C. PHILLIPS. (*Amer. Chem. Journ.* [1894] 16, 406—429.)

In Fortsetzung seiner früheren Veröffentlichungen über die allgemeinen Eigenschaften der Gase (*Diese Zeitschr.* 6, 213—255) untersucht Verf. speziell die Zusammensetzung amerikanischer Naturgase. Im Naturgas von Allegheny fehlen vollständig Wasserstoff, Olefine, Acetylen, Allylen und Kohlenoxyd. Schwefelverbindungen sind in geringer Menge vorhanden. Stickstoff findet sich bis zu 15%. Sauerstoff kommt in Spuren vor und Kohlensäure ist stets zugegen. Auch Ammoniak findet sich bisweilen. Der Hauptsache nach besteht das Naturgas aus Methan und Äthan (84.26—97.70%), deren Verhältnis zu einander wechselt. Diese Resultate lassen sich weder mit der ENGLERSchen, noch mit der MENDELEJEFFSchen Hypothese über die Entstehung der Naturgase und des Petroleums in Einklang bringen. Verf. meint daher, gestützt auf einige Versuche über Verwesung von Pflanzenresten unter Wasser, daß große Pflanzenmengen, nachdem die Verwesung schon eingeleitet war, durch sedimentäre Schichten begraben seien und durch allmähliche Zersetzung in der Kälte das Naturgas und Petroleum lieferten. Tierische Reste unterliegen dagegen nach Ansicht des Verf. einer zu schnellen Zerstörung, als daß sie vor vollständiger Vernichtung unter mächtigeren sedimentären Schichten begraben werden könnten. Rosenheim.

**Das Gasbaroskop, ein neuer Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen**, von G. BODLÄNDER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 425—431.)

Verf. will die Anwendung der gasanalytischen Methoden dadurch vereinfachen, daß er statt des Volumens der Gasmengen direkt ihr Gewicht bestimmt. Er erreicht dieses, indem er die Gase auf ein bei gegebener Temperatur konstantes Volumen bringt und den Druck abliest, aus dem sich das Gewicht des Gases einfach berechnen läßt. In Bezug auf Konstruktion und Handhabung des Apparates, die nur durch eingehende Erklärung verständlich gemacht werden kann, muß auf das Original verwiesen werden. Die praktische Verwendung ist in allen Fällen möglich, in denen das LUNGESche Gasvolumeter angewandt werden kann. Rosenheim.

**Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke**, von C. KIPPENBERGER.  
(*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 517—520.)

In Bezug auf die Beschreibung des Apparates der zur Trennung und zum Messen von Gasen dienen soll, muß auf das Original verwiesen werden, da die Konstruktion nur aus der beigegebenen Zeichnung verständlich wird. *Rosenheim.*

**Trockenschrank**, von E. v. WÜLCKNITY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 461—462.)

**Einfache Vorrichtung zum Regulieren der Temperatur in Trockenkästen**, von G. NASS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 517.)

**Ein neues Luftpyrometer**, von H. v. JÜPTNER. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 409—410.)

**Refraktometer mit Wärmevorrichtung. Anwendung zur Messung von Fettkörpern**, von FÉRY. (*Compt. rend.* 119, 332—334.)

**Über den Gebrauch des MOHRschen Calcimeters zur Bestimmung der in der Pharmazie verwendeten Karbonate**, von M. BENOIT, DE JOIGNY. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 247—249.)

**Über eine Verbesserung an Halbschattenpolarisatoren**, von F. LIPPICH. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 326—327.)

**Über neuere Spektroskopkonstruktionen**, von J. SCHEINER. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 316—324.)

Kritische Beschreibung verschiedener Sternspektroskope.

**Über eine Neuerung an Waagen der Firma J. NEMETZ**, von B. PENSKY. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 14, 325.)

Auflegen von Gewichten bis zum Betrage von 99 g bei geschlossenem Waagekasten. *Hofmann.*

**Über einige neue Laboratoriumsapparate**, von C. MAULL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 395—396.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7 286 Ref.

*Rosenheim.*

**Über eine merkwürdige Adhäsionserscheinung von Aluminium und einigen anderen Metallen an Glas**, von CH. MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat. Genève* [1894] 32, 138—144.)

Verf. beobachtet, daß Aluminium eine große Adhäsionskraft an Glas besitzt, so daß man mit einem Aluminiumgriffel auf feuchtem Glas Zeichnungen anbringen kann, die durch keine mechanische Kraft entfernt werden können. Löst man das metallische Aluminium mit Säuren auf, so bleiben die aufgezeichneten Muster gleichsam eingätzt sichtbar. Hieraus folgert Verf., daß eine chemische Einwirkung des Metalles auf das basische Silikat stattgefunden habe. Einige natürliche Silikate verhalten sich ähnlich wie Glas; geprüft wurden Quarz, Smaragd, Topas, ferner Korund, der sich wie die Silikate verhielt, während auf Diamant eine Einwirkung nicht stattfand. Ganz wie metallisches Aluminium wirkt Magnesium, etwas schwächer Cadmium, und eine geringe Einwirkung zeigt das Zink. *Rosenheim.*

**Zur chemischen Untersuchung der Zinkerze und der in der Zinkindustrie erzeugten Produkte**, von FRANZ MEYER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 390—395.)

**Bericht über die Ergebnisse von Vorversuchen über die Festigkeitseigenschaften von Kupfer**, von A. MARTENS. (*Mitt. kgl. techn. Vers.-Anst. Berlin* [1894] 12, 37—136.)



**Die Verarbeitung kupferhaltiger Schwefelkiesabbrände**, von K. W. JURISCH. (*Chem. Ind.* [1894] 17, 378—388.)

**Schwefel im basischen Bessemerprozeß**, von J. E. THOMPSON. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 47, 382—384.)

**Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Stahles**, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 119, 329—331.)

Vermittelt seines früher angegebenen Verfahrens (*Diese Zeitschr.* 6, 433) untersucht Verf. die Struktur verschiedener Stahlsorten, und hebt hervor, daß, um Beziehungen zwischen der Behandlung und Struktur des Stahles aufzudecken, auf folgende Punkte zu achten sei: 1. auf das Temperaturmaximum beim Erhitzen des Stahles; 2. auf die Temperatur beim Härten; 3. auf die Abkühlungsgeschwindigkeit.  
Rosenheim.

**Nickel und dessen wichtigste Legierungen**, von KNUT STYFFE. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 307—311, 319—322, 340—341, 354—357.)

Ausführliche Monographie über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Legierungen des Nickels. Übersetzung aus *Jern. Kont. Ann.*  
Rosenheim.

**Die Behandlung der Golderze in den Witwatersrandt-Goldfeldern im Transvaal**, von H. DE MOSENTHAL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 326—340.)

**Über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie**, von E. DONATH. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 333—338, 348—353.)

I. Zur Chemie der Kohlenstoffe. Dieser Aufsatz bringt in lichtvoller Darstellung eine Zusammenfassung der neueren Arbeiten über die Einwirkung der Oxyde des Kohlenstoffs auf Metalle und Metalloxyde, wie der Versuche von MOND, QUINKE, LANGER über Nickelkarbonyl etc. Weiterhin werden die Untersuchungen von LUZI über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs, die Arbeiten MOISSANS, sowie die Darstellung des Siliciumkarbides besprochen.  
Rosenheim.

**Zusammensetzung von Steinkohlengrubenwässern**, von J. KÖNIG. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 389—390.)

Schwefelsäurefreie Grubenwässer enthalten oft beträchtliche Mengen Chlorbaryum und Chlorstrontium. Verf. giebt einige Analysen solcher Wässer.  
Rosenheim.

**Über die Steinsalzlager und die chemische Zusammensetzung des Steinsalzes in Rumänien**, von ISTRATI. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1894] 42, 400—403, 410—414.)

**Über das Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen kohlen-saures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Abwesenheit von Zucker**, von A. BORNTÄGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 454—461.)

**Die Wismutsubnitrate des Handels**, von M. P. CARLES. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 30, 202—207.)

**Die Prüfung hydraulischer Cemente**, von W. H. STANGER und B. BLOUNT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* [1894] 13, 455—463.)

**Die Wertbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse,** von G. LUNGE und M. SCHOCHOR - TSCHERNY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 481—495 und *Thonindustr.-Ztg.* [1894] 18, 661—663 u. ff.)

Neben der für die technische Brauchbarkeit eines Cementmergels ausschlaggebenden Prüfung auf mechanischem Wege wird gewöhnlich eine Bruttoanalyse des Materials ausgeführt und außerdem die Aufschliefsbarkeit in der Weise bestimmt, daß nach Entfernung des Calciumkarbonats mit Salzsäure der Rückstand mit konz. Schwefelsäure behandelt, die hierdurch abgeschiedene Kieselsäure der Silikate des Thones mit Alkalilauge aufgenommen und der rückständige Quarz zur Wägung gebracht wird. Die Menge des Rückstandes giebt jedoch kein richtiges Bild von der Aufschliefsbarkeit in technischem Sinne, da es darauf ankommt, zu ermitteln, welchen Grad der Aufschliefsbarkeit das Material nach dem Brennen erlangt. Durch diesen Prozeß wird ein Teil des inaktiven Quarzes wie der Silikat Kieselsäure infolge der aufschließenden Wirkung des Kalkes verbindungsfähig. Man hat also, um den Grad der Aufschliefsbarkeit eines Mergels zu ermitteln, das Material zuerst zu glühen, dann, wie oben angegeben, zu behandeln und den Rückstand zu wägen. Derselbe darf nur einen geringen Bruchteil des Mergels ausmachen. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den auf mechanischem Wege gewonnenen überein.

Rosenheim.

### Mineralogische und geologische Chemie.

**Mineralogische Notizen,** von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 114—118.)

**Über Alunit von Red Mountain, Ouray Cy, Colorado,** von E. B. HURLBURT. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 130—131.)

Die Kryställchen von Alunit bilden ein feines Aggregat von kaolinähnlichem Aussehen in Hohlräumen der Erze der National Bell Mine zu Red Mountain. Sie zeigen die Kombination von Basis und Rhomboëder. Das Material zur Analyse wurde durch Schlämmen mit Wasser und Kaliumquecksilberjodidlösung gewonnen und die chemische Untersuchung führte zu der gewöhnlich angenommenen Formel, wobei allerdings ein ziemlich hoher Na-Gehalt auffällt ( $K:Na=4:7$ ). Da das Wasser erst bei Rotglut weggeht, so ist es als Konstitutionswasser zu betrachten, die Formel des Minerals also zu schreiben:  $(KNa)(Al[OH]_2)_2(SO_4)_2$ .

Weinschenk.

**Mineralogische Notizen,** von S. L. PENFIELD und P. A. KREIDER. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] [1894] 48, 141—144.)

**Über die Identität von Hydrofranklinit und Chalkophanit.** Der Hydrofranklinit ROEPPERS von Sterling Hill bei Ogdensburg, N. J., findet sich in kleinen, oktaëderähnlichen Krystallen auf einem wahrscheinlich ähnlich zusammengesetzten Manganerze; sein spez. Gewicht ist 4.012, gepulvert ist er chokoladebraun. Zur quantitativen Analyse wurde das Material durch Schlämmen mit Wasser und Behandeln mit geschmolzenem Thalliumsilbernitrat gewonnen; dieselbe führte zu der Formel des Chalkophanits  $RMn_2O_5 + 2H_2O$  ( $R=Fe+Zn$  im Verhältnis 8:13). Da das Wasser bei 100° zum Teil, bei 200° fast ganz weggeht, so ist es als Krystallwasser anzusehen. Nach der krystallographischen Untersuchung sind die Krystalle die Kombination eines Rhomboëders mit der Basis.

Weinschenk.



**Hemimorphe Wulfenitkrystalle von Neu-Mexiko**, von CH. A. INGERSOLL.  
(*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 193—195.)

Wulfenitkrystalle von den Türkisgruben in den Jarilla Mountains, Doña Ana Cy, New Mexiko, zeigen außer der pyramidalen Hemiëdrie Hemimorphie nach der Hauptaxe. *Weinschenk.*

**Mineralogische Notizen über Cerussit, Calamin und Zirkon**, von J. H. PRATT. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 212—215.)

**Über ein Vorkommen von Leadhillit in Missouri und dessen chemische Zusammensetzung**, von L. V. PIRSSON und H. L. WELLS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 219—226.)

Das vorliegende Mineral ist durch Zersetzung von Bleiglanz entstanden, welcher in ein Gemenge von Cerussit mit anderen Bleisalzen umgewandelt ist. Auf den hierdurch gebildeten Krusten sitzen wohlausgebildete Krystalle von Leadhillit zusammen mit Cerussitkrystallen. Die kleinen Krystalle sind wasserhell, grössere lichtmeergrün gefärbt; sie sind taflig nach der Basis und erscheinen pseudohexagonal. Spaltbarkeit parallel oP vollkommen, Härte = 3; spez. Gewicht = 6.54. Die mit einem reinen Krystall ausgeführte Analyse führt zu der Formel  $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , welche schon von GROTH angenommen wurde. *Weinschenk.*

**Notiz über künstliche Krystalle von Zinkoxyd**, von HEINRICH RIES. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [1894] [3] 48, 256—257.)

**Notiz über ein blaues Mineral von Silver City, Neu-Mexiko**, von R. L. PACKARD. (*Proc. Nat.-Mus.* [1894] 17, 19—20.)

In den silberführenden Kalken zu Chloride Flat bei Silver City findet sich in unregelmässigen Adern ein blaues Mineral, welches für Ultramarin angesehen wurde. Die quantitative Analyse ergab eine dem Talk nahestehende Zusammensetzung mit wenig  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . *Weinschenk.*

**Analyse von Jadeit von Mogoung, Birma**, von OLIVER C. FARRINGTON. (*Proc. Nat.-Mus.* [1894] 17, 29—31.)

Das zur Analyse verwendete Stück war von rein weißer Farbe mit spärlichen grünen Flecken; die quantitative Analyse ergab eine sehr nahe Übereinstimmung mit der Formel  $\text{NaAl(SiO}_3)_2$ , mit nur sehr geringen Mengen von Eisen, Mangan, Magnesia und Kalk. *Weinschenk.*

**Beiträge zur chemischen Kenntnis der Granatgruppe**, von H. SCHNERR. (*Inaug.-Diss.* München 1894, 49 S.)

Von den bei den Untersuchungen angewendeten Methoden ist besonders von Interesse die Anwendung der Jodmethode zur Trennung von Eisenoxyd und Eisenoxydul in Silikaten. Es wird zu diesem Zweck das zu untersuchende Mineral mit KJ und Salzsäure in ein schwerschmelzbares Glasrohr gegeben und etwa 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Durch verschiedene Vorversuche zunächst an Gemengen von KJ-Lösungen und HCl, sodann durch analytische Untersuchungen von reinem Liëvrit und Magnetit wurde festgestellt, daß unter diesen Umständen die Methode vollständig zuverlässige Resultate giebt, wenn im übrigen die von SEUBERT und DORNER angegebenen Verhältnisse eingehalten werden (vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 335). Es wurde somit die Methode bei der Untersuchung einer Anzahl von Granatvorkommnissen aus den Serpentin des Großvenedigers und des Zillerthals angewandt und überall als Kontrolle die MITSCHERLICHsche Bestimmung ausgeführt, welche stets gut mit

der anderen übereinstimmte. Es ergab sich zunächst, daß alle die verschieden gefärbten, rot, rotbraun und braun gefärbten Granaten, welche in verschiedener Weise auf den Serpentin und deren Begleitgesteinen vorkommen, magnesiafrei sind, und daß sie Mischungen von Kalkthong- und Kalkeisengranat darstellen, welche geringe Mengen  $\text{FeO}$  (1.17—4.46 %) und  $\text{MnO}$  (Spur bis 0.57 %), aber keine  $\text{TiO}_2$  enthalten, ohne daß jedoch aus der Färbung irgend ein Schluß auf den Gehalt des Minerals weder an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , noch an  $\text{FeO}$ , oder  $\text{MnO}$  zulässig wäre. Es wird dann für die dem Kalkthonggranat nahestehenden Mischungen der Name Hessonit, für die dem Kalkeisengranat sich nähernden der Name Aplom vorgeschlagen, und noch besonders darauf hingewiesen, daß fast alle diese Zwischenstufen sehr lebhaft gefärbt erscheinen, während reiner Kalkeisengranat sowohl als reiner Kalkthonggranat farblos, oder höchstens lichtgelb sind.

Weinschenk.

**Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen,** von F. RINNE. Erwiderung auf eine Besprechung von H. RETGERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* [1894] 14, 522—534.)

**Über den Xiphonit, ein neues Amphibolmineral vom Ätna,** von GAËT. PLATANIA. (*Rendicont. Acc. Sc. Lett. Arti Arcireale* [1893] 5, 55—62.)

Eine lichtgelbe Amphibolvarietät, welche sich in Krystallen in den Blasenräumen einer Lava des Ätna fand, ward mit dem Namen Xiphonit bezeichnet.

Weinschenk.

**Diopsid und Apatit von Zöptau,** von HERMANN GRABER. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 265—270.)

**Scheelit im Granit von Predazzo. Schalenblende von Mies in Böhmen,** von F. BECKE. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1894] 14, 277—279.)

**Mitteilungen des Generalprobieramtes in Wien,** von E. PRIWOZNIK. (*Berg-Hüttenm. Jahrb.* [1894] 42, 1—24.)

Eine Zusammenstellung der wichtigeren vom genannten Amt im Jahre 1893 ausgeführten Analysen von Erzen, Hüttenprodukten, Brunnenwassern, Salzsolen, Kohlen, Kokes.

Weinschenk.

**Über die Bildung von Stalaktiten und Gypsinkrustationen in Höhlen,** von G. P. MERILL. (*Proc. Nat.-Mus.* [1894] 17, 77—81.)

**Künstliche Darstellung von Anatas und Rutil mittels der Phosphorsalzperle,** von BRUNO DOSS. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 2, 147—206.)

Bekanntlich erhält man beim Auflösen von Titansäure in der Phosphorsalzperle die würfelförmlichen Rhomboëder von Titannatriumphosphat. Wenn man nun eine derartige Perle in der inneren Flamme reduziert, bis die Rhomboëder gelöst sind, und dann wieder in der Oxydationsflamme zur Rotglut erhitzt, so entstehen Pyramiden von Anatas, welche sich bei Erhöhung der Temperatur unter Ausscheidung von Rutil lösen. Ebenso erhält man leicht Anatas, wenn man der Phosphorsalzperle Soda zusetzt, oder durch langandauerndes Erhitzen der Perle Phosphorsäure entzieht. Die so dargestellten Mineralien treten in wohlausgebildeten Krystallen auf, welche mit den natürlichen Vorkommnissen übereinstimmen.

Weinschenk.

**Wachstumsformen von Aluminiumkrystallen,** von F. RINNE. (*Jahrb. Mineral.* [1894] 2, 236—237.)

Auf erstarrten Schmelzmassen von Aluminium finden sich zahlreiche Krystallskelette, deren Ausbildung das reguläre System als das wahrscheinlichste erscheinen läßt.

Weinschenk.



Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

# Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung  
zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

**G. Krüss.**

Mit 35 Abbildungen im Text.

**Zweite**, durchgesehene und vermehrte Auflage.

Preis *M* 3.50.

**Erste Auflage 1892. — Zweite Auflage 1893.**

## Inhaltsübersicht.

- I. **Spezifische Gewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper.** Allgemeines über das Wägen. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper. Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger Körper.
- II. **Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.** Bestimmung des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper. Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz durch Beobachtung der Gefrierpunkterniedrigung der Lösungen. Molekularbestimmung eines Körpers durch Siedepunktsbeobachtung seiner Lösungen. Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.
- III. **Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.**
- IV. **Methoden der qualitativen Spektralanalyse.** Arbeiten mit einem einfachen Spektralapparat nach BUNSEN. Arbeiten mit dem Universalspektralapparat.
- V. **Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse.** Methoden der Kolorimetrie. Quantitative Spektralanalyse.
- VI. **Methode der Polarisationsanalyse.**

„Durch das vorliegende Werkchen, welches in erster Linie für den Studierenden der Chemie bestimmt ist, soll dieser auf die Wichtigkeit der bei der Analyse vorkommenden physikalischen Methoden, welche gerade im Laufe der letzten Jahre erhöhte Bedeutung gewonnen haben, hingewiesen werden.“ — „Dem Nachdenken und der Überlegung des Arbeitenden ist allenthalben Vorschub geleistet; den praktischen Bedürfnissen durch reichhaltige, jedem Abschnitt beigegebene Tabellen Rechnung getragen. Wir zweifeln nicht daran, daß diese Anleitung raschen Eingang in unsere chemisch-physikalischen Laboratorien findet.“

\*\*\*\*\*

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

[32

Jahresbericht über die  
**Fortschritte der Chemie**  
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**  
unter Mitwirkung von mehreren Gelehrten herausgegeben von

**F. Fittica.**

Für 1889. Sechstes Heft. gr. 8. geb. Preis 10 Mark.

\*\*\*\*\*

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

**Grundzüge der Chemie.**

Methodisch bearbeitet

von

**Prof. Dr. Rudolf Arendt.**

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien  
und Gesteine und 180 Figuren im Text.

**Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.**

1894. M 2.40.

**Anorganische Chemie in Grundzügen.**

Methodisch bearbeitet

von

**Prof. Dr. Rudolf Arendt.**

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien  
und Gesteine und 150 Figuren im Text.

Sonderabdruck nach des Verfassers „Grundzügen der Chemie“, fünfte Auflage.

**Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.**

1894. M 1.60.

**Leitfaden**

für den

**Unterricht in der Chemie.**

Methodisch bearbeitet

von

**Prof. Dr. Rudolf Arendt.**

**Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage.**

Mit 85 Abbildungen im Text. 1892. M —.80.

Üb  
in r

fache  
geben  
den I  
Wort  
Körp  
Druck  
des B  
gehol  
wiede  
nach  
fester  
ihnen

dafs  
das  
schlo  
Mater  
Volum  
möch  
geht  
ebens  
bei e

gestel  
Temp  
Subst

Bull.

Z. 1



## Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper.

Von  
W. SPRING.<sup>1</sup>

Im Jahre 1883 habe ich gezeigt, daß die Dichte eines einfachen festen chemischen Körpers bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur konstant ist und nicht beeinflusst wird durch den Druck, unter dem der Körper sich vorher befand; mit anderen Worten: Es ist unmöglich das spezifische Volum eines einfachen Körpers dauernd zu vermindern. Wenn man z. B. das Blei einem Druck bis zu 20000 Atmosphären unterwirft, so ist das Volum des Bleis während der Dauer des Druckes vermindert, aber bei aufgehobenem Druck nimmt das Metall genau sein vorheriges Volum wieder ein. Man kann in dem spezifischen Gewicht des Körpers nach dem Zusammendrücken keine Veränderung nachweisen. Die festen Körper verhalten sich in dieser Richtung wie die Gase, indem ihnen eine vollkommene Elastizität eigen ist.<sup>2</sup>

Indessen war es mir möglich durch den Versuch nachzuweisen, daß die Elastizität fester Körper nur dann vollkommen ist, wenn das Vorhandensein dichter allotropischer Modifikationen ausgeschlossen ist. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so nimmt die Materie dauernd einen dichteren Zustand an, entsprechend der Volumverminderung, welcher sie unterworfen wurde. Als Beispiele möchte ich anführen: Der prismatische Schwefel mit der Dichte 1.9 geht durch Druck in den oktaëdrischen mit der Dichte 2.05 über, ebenso das amorphe Arsen von der Dichte 4.71 in das krystallinische bei einer Erhöhung des spezifischen Gewichtes auf 5.73.

Diese Thatsachen verallgemeinernd habe ich als Prinzip aufgestellt:<sup>3</sup> Die Materie nimmt unter Bedingungen, welche von der Temperatur abhängig sind, den Zustand an, welcher dem von der Substanz eingenommenen Volum entspricht.

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verf. deutsch von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> Über die vollkommene Elastizität fester einfacher chemischer Körper. *Bull. Acad. Belg.* [3] 6, 507, 1883.

<sup>3</sup> *Bull. Acad. Belg.* [2] 49, 376, 1880.

Um die Richtigkeit dieses Satzes durch ein deutliches Experiment zu bekräftigen, habe ich schon vor zehn Jahren versucht, durch Druck schwarzes Schwefelquecksilber in die rote Modifikation, in Zinnober, zu verwandeln. Das Auftreten der roten Farbe würde der deutlichste Beweis für die Zustandsänderung gewesen sein. Die Dichtigkeit des Zinnobers übertrifft ja die des schwarzen Schwefelquecksilbers bedeutend. Ersterer hat ein spezifisches Gewicht von 8.2, letzteres von 7.5, ein Unterschied von ungefähr 9 %, bezogen auf das spezifische Gewicht des schwarzen Sulfides.

Alle meine Versuche sind indessen gescheitert, obgleich ich den Druck bis auf die äußerste praktisch erreichbare Höhe trieb: Das schwarze Schwefelquecksilber blieb in seiner ganzen Masse schwarz.

Einige Zeit nach diesen negativen Resultaten, die damals unveröffentlicht blieben, zeigte G. H. VAN'T HOFF<sup>4</sup> in seinen „Studien über chemische Dynamik“, daß die Umwandlung eines allotropen Zustandes in den anderen bei gegebenem Druck von der Temperatur abhängt. Er bezeichnete die Temperatur, unter welcher nur der eine Zustand bestehen kann, während über derselben nur der andere beständig ist, als „point de transition“, oder Übergangspunkt. Die Temperatur dieses Übergangspunktes wird im allgemeinen durch Erhöhung des Druckes erniedrigt. So liegt z. B. für die beiden vorher angeführten Arten des Schwefels dieser Punkt bei 96.3° unter gewöhnlichem Druck. Er steigt aber bis zur gewöhnlichen Temperatur herab, wenn der Druck eine Höhe von ungefähr 1500 Atmosphären erreicht.

Es läßt sich hiernach also der Satz aufstellen, daß es für die festen Körper ebenso wie für die Gase einen kritischen Punkt giebt, über oder unter welchem eine Vermehrung des Druckes keine Veränderung im Zustande der Materie hervorruft.

Im experimentellen Verfolg dieses Satzes habe ich das schwarze Schwefelquecksilber dem Druck bei nach und nach ansteigenden Temperaturen unterworfen, bis zu derjenigen, bei welcher unter gewöhnlichem Druck das Schwefelquecksilber sublimiert. Auch bei diesen Versuchen war es nicht möglich, die Bildung auch nur der geringsten Spuren des roten Sulfides nachzuweisen.

Man wäre durch dieses zweifache negative Resultat versucht, anzunehmen, daß die Umwandlung der allotropen Zustände durch

<sup>4</sup> *Etudes de dynamique chimique.* Amsterdam 1882, 155 u. f.



Druck nur gewissen Körpern zukäme, und daß der vorhin erwähnte Satz nicht auf allgemeine Gültigkeit Anspruch machen könne. Indessen war mir dies nicht wahrscheinlich. Im letzten Jahre nun beobachtete H. MOISSAN<sup>1</sup> eine Thatsache, die dem Satze, wie ich ihn im Jahre 1883 aufgestellt hatte, eine feste Stütze gab. Er wies nach, daß Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen einem enormen Druck unterworfen, kleine Kryställchen von Diamant bildet. Er hatte damit die Umwandlung des einen Zustandes des Kohlenstoffes in einen dichteren bewerkstelligt, wie ich schon vor längerer Zeit den rhombischen Schwefel in den monosymmetrischen und das amorphe Arsen in das krystallisierte übergeführt habe.

Gegenüber diesen Thatsachen war es nötig, sich nochmals zu versichern, ob das negative Resultat betreffs des Schwefelquecksilbers nur ein zufälliges war, oder ob die 1883 aufgestellte Regel in der That Ausnahmen zuließe, und nicht als allgemein gültig angesehen werden durfte, trotz der zahlreichen dafür sprechenden Thatsachen.

Im folgenden erlaube ich mir die Resultate meiner in dieser Richtung sich bewegenden Versuche zu besprechen. Sie haben, wie ich vorausschicken will, ergeben, daß der Grund für die Nichtüberführbarkeit des schwarzen Schwefelquecksilbers in Zinnober in dem zu großen Unterschied des spezifischen Volums der beiden Modifikationen zu suchen ist. Durch Druck kann derselbe nicht aufgehoben werden. Denn, um das schwarze, als Niederschlag erhaltene Schwefelquecksilber auf das Volum des Zinnobers zu bringen, würde bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von ungefähr 35000 Atmosphären erforderlich sein, ein Druck, der praktisch nicht erreichbar ist. Aber es ist mir gelungen, eine Modifikation des schwarzen Sulfides darzustellen, welche sich von der bisher bekannten durch ein kleineres spezifisches Volum unterscheidet. Der Unterschied beträgt ungefähr fünf Einheiten, und es nähert sich dadurch das spezifische Volumen dieser Substanz demjenigen des Zinnobers, welches nur um ungefähr zwei Einheiten geringer ist. Ein Druck von nur einigen 100 Atmosphären genügt, um die Volume auf gleiches Maß zu bringen, und es läßt sich dann in der That die dauernde Umwandlung des schwarzen Sulfides in Zinnober der schönsten Farbe nachweisen.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* (1893), 116, 218.

Hierdurch ist also gezeigt, daß die scheinbare Ausnahme von dem Satze der Zustandsänderung fester Körper durch Druck nicht vorhanden ist.

Um die Ursache des Mißerfolges meiner früheren Versuche, bei denen ich mit erhöhten Temperaturen arbeitete, kennen zu lernen, habe ich nun die Ausdehnungsvermögen beider Schwefelquecksilbermodifikationen gemessen. Ich konnte nachweisen, daß die Ausdehnung beider Arten sich in derselben Weise mit der Temperatur ändert, und zwar derart, daß das Verhältnis der spezifischen Volume genau dasselbe bleibt bei Temperaturen, die nicht in der Nähe des Sublimationspunktes des Schwefelquecksilbers liegen. Man sieht also, daß der Einfluß der Temperatur in diesem Falle in der Hitze nicht wirksamer sein kann, als in der Kälte. Erhitzt man das rote Sulfid bis über  $320^{\circ}$ , so geht es in das schwarze über, wird aber beim Erkalten wieder rot, eine Thatsache, die seit lange bekannt ist. Geht man aber mit der Temperatur über  $410^{\circ}$ , so bleibt nach dem Erkalten das Sulfid schwarz, es ist dauernd in den weniger dichten Zustand übergeführt. Die Temperatur von  $410^{\circ}$  ist also der Punkt, über welchem die rote Modifikation dauernd nicht mehr existieren kann; sie bildet sich dann nur wieder bei erneuter Sublimation. Es geht also daraus hervor, daß eine Erhöhung der Temperatur der Umwandlung des schwarzen Sulfides in das rote direkt hinderlich ist, anstatt dieselbe zu begünstigen.

Die Änderungen des Ausdehnungsvermögens mit Erhöhung der Temperatur wurden durch die Variationen der spezifischen Wärme des schwarzen und roten Schwefelquecksilbers kontrolliert. Ich habe nämlich im Jahre 1875 nachgewiesen,<sup>1</sup> daß für dieselbe Substanz die spezifische Wärme eine Funktion des Volumens ist, derart, daß bei einer Bestimmungsreihe der Gang der letzteren den Gang der spezifischen Wärme bestimmt.

Die spezifische Wärme der beiden Quecksilbersulfide steigt zuerst schnell mit Erhöhung der Temperatur, bleibt dann gleichmäßig, um schliesslich noch einmal deutlich anzusteigen.

Nach dem Vorhergehenden teilt sich nun meine Untersuchung in drei Abschnitte: Der erste umfaßt die Bestimmung des spezifischen Volumens der Sulfide bei verschiedenen Temperaturen, der zweite die Bestimmung der spezifischen Wärme, endlich der dritte die Umwandlung der verschiedenen Modifikationen ineinander. In jedem

<sup>1</sup> *Bull. Acad. Belg.* (Mai 1875), [2] 39, Nr. 5:



Abschnitte sind die speziellen Resultate angeführt, die in der obigen Einleitung nicht erwähnt wurden.

**Bestimmung des spezifischen Volumens der verschiedenen Modifikationen des Schwefelquecksilbers bei verschiedenen Temperaturen.**

Ich habe untersucht: 1. Das schwarze Schwefelquecksilber, welches man durch Fällen einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Schwefelwasserstoff erhält. Dasselbe zeigt keine Spur von Krystallisation. 2. Das rote Schwefelquecksilber, welches erhalten wird durch längere Behandlung des schwarzen Sulfides mit einer Lösung von gelbem Schwefelammon. Arbeitet man in der Kälte, so erhält man ein lebhaft rotes Pulver, in welchem man selbst mittels eines stark vergrößernden Mikroskopes keine Spuren von Krystallen entdecken kann.<sup>1</sup> 3. Das rote Sulfid, erhalten durch Sublimation des schwarzen Schwefelquecksilbers.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde mittels Pyknometer ausgeführt. Als Flüssigkeit wurde gereinigtes Xylol des Handels (Siedepunkt 139°—140°) angewandt. Der Apparat, welcher das Thermometer enthielt, bestand zur Einführung des festen Körpers aus zwei Teilen. Der abschließende Tubus war mit Hilfe von Colcotar in das eigentliche Gefäß derart eingeschliffen, daß ein absoluter Verschluss erreicht wurde, und das Volum bei gleicher Temperatur immer gleich blieb. Dieses Volum wurde mit Wasser, dann zur Kontrolle mit Quecksilber bestimmt. Es betrug bei 20° 20.475777 ccm mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0.000028$  ccm, also ungefähr 7 Millionstel. Bei Temperaturerhöhung nahm das Volum um 0.000561875 ccm für 1° zu, woraus sich als Ausdehnungskoeffizient berechnet  $\delta = 0.00002697$ .

Für die Dichte des Xylols wurde gefunden:

0.856963	bei	20°,
0.845095	„	34.7°,
0.826427	„	56.35°,
0.807148	„	77.8°,

woraus sich als Ausdehnungskoeffizient<sup>2</sup> berechnet:

$\delta$ von	20°—34.7°	= 0.0009553,
$\delta$ „	34.7°—56.35°	= 0.0010434,
$\delta$ „	56.35°—77.8°	= 0.0011135.

<sup>1</sup> Die Bildung von Krystallen, welche vor 50 Jahren nachgewiesen wurde, (GMELIN, *Handb. d. Chem.* 4. Aufl. [1844], 3, 483) scheint durch Erhöhung der Temperatur hervorgerufen zu sein.

<sup>2</sup> LUGININ fand für das Xylol des Handels  $\delta = 0.0011138$  zwischen 0° bis 100° (LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* [1894], 107).

Das Xylol wurde als Flüssigkeit gewählt, erstens weil es leichter als Wasser die aufgelösten Gase im leeren Raume entweichen läßt, dann, weil sein Siedepunkt so viel höher als der des Wassers liegt, endlich weil es schneller als Wasser die umgebende Temperatur annimmt. Um die nötige Temperatur zu erzielen, wurde der Apparat in einem Dampfbad erhitzt, durch das je nach Bedarf die Dämpfe von Äther, Aceton, Alkohol oder Wasser geleitet wurden. Da dieses Dampfbad durch genügende Umhüllungen gegen Abkühlung geschützt war, und sich in einem Zimmer mit konstanter Temperatur befand, so war es möglich, die Temperatur unveränderlich zu erhalten, solange der Barometerstand unverändert blieb.

Die Hauptschwierigkeit, welcher man bei derartigen spezifischen Gewichtsbestimmungen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur begegnet, besteht in der absoluten Austreibung der Gase, welche sich in der Flüssigkeit gelöst oder an den festen Körpern kondensiert haben.

Um zu guten Resultaten zu gelangen, ist es unumgänglich notwendig, das Xylol über dem Schwefelquecksilber im Apparat selbst wenigstens einen halben Tag im leeren Raume kochen zu lassen. Man erkennt die vollständige Entfernung der Gase daran, daß das Xylol, auch beim Erwärmen, nicht im Inneren, sondern nur von der Oberfläche aus Dämpfe entwickelt, daß also die Entwicklung der Blasen aufhört.<sup>1</sup> Nachdem dieser Punkt erreicht ist, füllt man den Apparat mit gasfreiem Xylol auf und bringt ihn in das Dampfbad, in welchem er mindestens 3 Stunden bleiben muß, damit die ganze Masse des Schwefelquecksilbers eine gleichmäßige Temperatur erhält. — Genauere Versuche habe ich zur Kontrolle ausgeführt, indem ich den Gang zweier gleicher, in hundertstel Grade geteilter Thermometer verglich. Das eine tauchte in Schwefelquecksilber, welches sich auf dem Boden eines mit Xylol gefüllten Gefäßes befand; das andere befand sich in einem Bade mit Xylol, in welches zugleich das erste Gefäß gestellt wurde.

Man wiegt schliesslich das Pyknometer, und legt der Berechnung des spez. Gewichtes  $d_t$  folgende, ohne weiteres verständliche Formel zu Grunde:

$$d_t = \frac{p}{V - \frac{P-p}{\delta}}.$$

<sup>1</sup> Schon FARADAY hat gezeigt, daß Wasser, dem alle Gase entzogen sind, beim Kochen nicht mehr aufwallt.



Es bedeutet hierin:

$P$ , das Gewicht des Schwefelquecksilbers und des Xylols, welche den Apparat bei der Temperatur  $t^0$  füllen,<sup>1</sup>

$p$ , das Gewicht des trockenen Schwefelquecksilbers,

$V$ , das Volum des Apparates bei  $t^0$ ,

$\delta$ , die Dichte des Xylols bei derselben Temperatur.

Alle Wägungen müssen selbstverständlich auf den leeren Raum reduziert werden.

Die erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Spez. Gewicht und Volum des schwarzen als Niederschlag gefällten Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spez. Gewicht	Spez. Volum
18.3	7.6242	131.160
18.6	7.6206	131.222
23.6	7.6047	131.496
35.2	7.5686	132.124
35.4	7.5697	132.106
56.5	7.5500	132.452
56.6	7.5498	132.454
56.6	7.5494	132.460
77.5	7.5578	132.313
77.6	7.5583	132.304
77.7	7.5594	132.286
77.7	7.5614	132.250
77.8	7.5610	132.225

Spez. Gewicht und Volum des roten als Niederschlag gefällten Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spec. Gewicht	Spez. Volum
21.6	8.1289	123.018
23.5	8.1246	123.082
34.4	8.1004	123.450
34.6	8.1016	123.432
56.5	8.0851	123.684
56.6	8.0860	123.675
77.7	8.0871	123.653
77.7	8.0902	123.606

<sup>1</sup> Das Gewicht des Gefäßes wird selbstverständlich in Abzug gebracht.

Spez. Gewicht und Volum des roten sublimierten  
Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spez. Gewicht	Spez. Volum
15.8	8.1587	122.569
18.0	8.1464	122.754
34.6	8.1199	123.154
34.6	8.1181	123.182
56.6	8.0906	123.600
56.7	8.0914	123.588
77.5	8.0979	123.488
77.7	8.0978	123.490

Stellt man die Resultate graphisch dar, indem man die Temperaturen als Abscissen, die Volume als Ordinaten nimmt, so sieht man, daß die beiden Kurven innerhalb der Beobachtungsfehler parallel sind, d. h. daß das Volumen sich also für alle Modifikationen in gleicher Weise ändert.

Die Ausdehnung nimmt zuerst stark mit der Temperaturerhöhung zu, wird dann immer geringer, so daß sie bei 60° sogar abzunehmen scheint, und ein Maximum des Volumens bei ungefähr 56° liegt. Vielleicht ist der Grund für diese Gleichheit der Ausdehnung darin zu suchen, daß gleiche Volumina der beiden Sulfide eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, wie dies ja auch bei den Gasen der Fall ist, welche gleiche Ausdehnungskoeffizienten haben. Der Grund des Farbenunterschiedes der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers würde dann in der verschiedenen Konstitution des Moleküls beruhen, und nicht in der Lagerung der einzelnen Moleküle zu einander, d. h. in der Art der Krystallisation zu suchen sein. Beim Vergleich der spez. Gewichte (bezogen auf gleiche Temperaturen) mit dem Molekulargewicht der Gruppe HgS 232 berechnet sich leicht, daß das Molekül des roten Sulfides genau 15mal die Gruppe HgS enthält, wenn das schwarze Sulfid dieselbe 14mal enthält. Der Übergang des schwarzen Sulfides in das rote wäre dann als ein Vorgang der Polymerisation anzusehen. Das Schwefelammonium, welches diese Polymerisation hervorruft, würde sich hier gerade so wie manche andere alkalische Körper verhalten, welche die einfache Kondensation so vieler organischer Substanzen bedingen. Die Entstehung der roten Modifikation würde dann nicht das ausschließliche Resultat einer Krystallisation sein, die auf eine beginnende Lösung des Sulfides im Schwefelammonium



zurückzuführen wäre. Ich konnte auch in dem Schwefelammonium, welches zur Darstellung ungefähr eines halben Kilo des roten Sulfides gedient hatte, nicht die geringste Spur von Quecksilbersulfid nachweisen.

### Spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von Schwefelquecksilber.

Die Abhängigkeit der spezifischen Volumina der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers von der Temperatur läßt vermuten, daß auch die spezifische Wärme dieser Körper sich in ähnlicher bestimmter Weise ändern würde; wenigstens kann man hoffen, in dem Gang dieser Werte eine gewisse Kontrolle für die vorhergehenden Resultate zu finden. In dieser Hinsicht war es von Interesse, auch die spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von HgS zu bestimmen.

Als Untersuchungsmethode konnte nur die des Erkaltens in Betracht kommen, denn nur nach dieser Methode lassen sich Beobachtungen von Grad zu Grad ausführen. Wenn auch diese Methode bei Anwendung auf feste Körper nicht ganz sichere Resultate giebt, da die festen Körper die Wärme ungleichförmig abgeben, so ist doch hier in Betracht zu ziehen, daß darum ein Vergleich der spezifischen Wärme zweier Modifikationen desselben chemischen Körpers nicht ausgeschlossen ist, denn die Fehlerquellen sind in diesem Falle die gleichen bei denselben Temperaturintervallen.

Die verschiedenen Modifikationen des Sulfides wurden in demselben Platintiegel untersucht, in dessen Mitte sich ein in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  geteiltes Thermometer befand. Der Tiegel wurde auf  $100^{\circ}$  erwärmt und dann die Schnelligkeit der Abkühlung von  $5$  zu  $5^{\circ}$  mit Hilfe eines Zeitmessers beobachtet. Die Temperatur der abkühlenden Umgebung wurde durch einen Wasserstrom auf  $19^{\circ}$  gehalten.

Die spezifische Wärme berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{PC + p}{PC + p} = \frac{t}{t'}$$

$P$  und  $P'$  sind die Gewichte der angewandten Substanzen in Grammen,

$C$  und  $C'$  ihre spezifischen Wärmen,

$t$  und  $t'$  die Dauer der Abkühlung,

$p$  eine vom Apparat abhängige Konstante.

Um die letztere für je  $5^{\circ}$  Intervall zu bestimmen, bediente ich mich zweier Substanzen, welche die Wärme schlecht leiteten, des

Spez. Gewicht und Volum des roten sublimierten  
Schwefelquecksilbers.

Temperaturen	Spez. Gewicht	Spez. Volum
15.8	8.1587	122.569
18.0	8.1464	122.754
34.6	8.1199	123.154
34.6	8.1181	123.182
56.6	8.0906	123.600
56.7	8.0914	123.588
77.5	8.0979	123.488
77.7	8.0978	123.490

Stellt man die Resultate graphisch dar, indem man die Temperaturen als Abscissen, die Volume als Ordinaten nimmt, so sieht man, daß die beiden Kurven innerhalb der Beobachtungsfehler parallel sind, d. h. daß das Volumen sich also für alle Modifikationen in gleicher Weise ändert.

Die Ausdehnung nimmt zuerst stark mit der Temperaturerhöhung zu, wird dann immer geringer, so daß sie bei 60° sogar abzunehmen scheint, und ein Maximum des Volumens bei ungefähr 56° liegt. Vielleicht ist der Grund für diese Gleichheit der Ausdehnung darin zu suchen, daß gleiche Volumina der beiden Sulfide eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, wie dies ja auch bei den Gasen der Fall ist, welche gleiche Ausdehnungskoeffizienten haben. Der Grund des Farbenunterschiedes der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers würde dann in der verschiedenen Konstitution des Moleküls beruhen, und nicht in der Lagerung der einzelnen Moleküle zu einander, d. h. in der Art der Krystallisation zu suchen sein. Beim Vergleich der spez. Gewichte (bezogen auf gleiche Temperaturen) mit dem Molekulargewicht der Gruppe  $\text{HgS}$  232 berechnet sich leicht, daß das Molekül des roten Sulfides genau 15mal die Gruppe  $\text{HgS}$  enthält, wenn das schwarze Sulfid dieselbe 14mal enthält. Der Übergang des schwarzen Sulfides in das rote wäre dann als ein Vorgang der Polymerisation anzusehen. Das Schwefelammonium, welches diese Polymerisation hervorruft, würde sich hier gerade so wie manche andere alkalische Körper verhalten, welche die einfache Kondensation so vieler organischer Substanzen bedingen. Die Entstehung der roten Modifikation würde dann nicht das ausschließliche Resultat einer Krystallisation sein, die auf eine beginnende Lösung des Sulfides im Schwefelammonium



zurückzuführen wäre. Ich konnte auch in dem Schwefelammonium, welches zur Darstellung ungefähr eines halben Kilo des roten Sulfides gedient hatte, nicht die geringste Spur von Quecksilbersulfid nachweisen.

### Spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von Schwefelquecksilber.

Die Abhängigkeit der spezifischen Volumina der beiden Modifikationen des Schwefelquecksilbers von der Temperatur läßt vermuten, daß auch die spezifische Wärme dieser Körper sich in ähnlicher bestimmter Weise ändern würde; wenigstens kann man hoffen, in dem Gang dieser Werte eine gewisse Kontrolle für die vorhergehenden Resultate zu finden. In dieser Hinsicht war es von Interesse, auch die spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen von HgS zu bestimmen.

Als Untersuchungsmethode konnte nur die des Erkaltens in Betracht kommen, denn nur nach dieser Methode lassen sich Beobachtungen von Grad zu Grad ausführen. Wenn auch diese Methode bei Anwendung auf feste Körper nicht ganz sichere Resultate giebt, da die festen Körper die Wärme ungleichförmig abgeben, so ist doch hier in Betracht zu ziehen, daß darum ein Vergleich der spezifischen Wärme zweier Modifikationen desselben chemischen Körpers nicht ausgeschlossen ist, denn die Fehlerquellen sind in diesem Falle die gleichen bei denselben Temperaturintervallen.

Die verschiedenen Modifikationen des Sulfides wurden in demselben Platintiegel untersucht, in dessen Mitte sich ein in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  geteiltes Thermometer befand. Der Tiegel wurde auf  $100^{\circ}$  erwärmt und dann die Schnelligkeit der Abkühlung von  $5$  zu  $5^{\circ}$  mit Hilfe eines Zeitmessers beobachtet. Die Temperatur der abkühlenden Umgebung wurde durch einen Wasserstrom auf  $19^{\circ}$  gehalten.

Die spezifische Wärme berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{PC + p}{PC + p} = \frac{t}{t'}$$

$P$  und  $P'$  sind die Gewichte der angewandten Substanzen in Grammen,

$C$  und  $C'$  ihre spezifischen Wärmen,

$t$  und  $t'$  die Dauer der Abkühlung,

$p$  eine vom Apparat abhängige Konstante.

Um die letztere für je  $5^{\circ}$  Intervall zu bestimmen, bediente ich mich zweier Substanzen, welche die Wärme schlecht leiteten, des

Chlornatriums und des Jodkaliums, für welche REGNAULT die spezifischen Wärmen von 0—100° bestimmt hat. Ich arbeitete so unter ähnlichen Bedingungen, wie sie das Quecksilbersulfid bieten konnte.

Die spezifische Wärme des Schwefelquecksilbers wurde so im Vergleich zu der des Chlornatriums und als Kontrolle zu der des Kaliumjodides bestimmt. Für die Berechnung der sich ergebenden Werte legte ich die Methode zu Grunde, welche ich im Jahre 1886 in meiner Arbeit: „Über die spezifische Wärme der Blei-Zinnlegierungen“<sup>1</sup> besprochen habe. Es sei hier auf diese Abhandlung verwiesen, weshalb ich mich auf die Zusammenfassung der erhaltenen Resultate in folgender Tabelle beschränke. Wie man sieht, weichen die Resultate von der bis heute angenommenen spezifischen Wärme des Quecksilbersulfides, welche von H. KOPP<sup>2</sup> zu 0.052 angegeben wird, nicht unbeträchtlich ab, was wahrscheinlich seinen Grund in der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden hat.

Spezifische Wärme des Quecksilbersulfids.

Temperaturen	Schwarzes Sulfid	Rotes Sulfid	Verhältnis beider
25—30	0.0835	0.0749	1.115
30—35	0.0882	0.0792	1.113
35—40	0.0967	0.0871	1.110
40—45	0.1018	0.0914	1.113
45—50	0.1102	0.0934	1.118
50—55	0.1114	0.0936	1.119
55—60	0.1103	0.0985	1.120
60—65	0.1188	0.1058	1.123
65—70	0.1206	0.1074	1.123
70—75	0.1254	0.1116	1.124
75—80	0.1433	0.1270	1.128

Man sieht, daß die Änderung in der spezifischen Wärme in der That in Beziehung steht zu der Änderung der spezifischen Volumina. Das schwarze Sulfid, welches das größere Volumen besitzt, hat auch die höhere spezifische Wärme. Auch hier bestätigt sich der Satz, daß für dieselbe Substanz die spezifische Wärme in hohem Maße von dem spezifischen Volum abhängig ist. — Auch ist das Verhältnis der spezifischen Wärme fast konstant, nur bei

<sup>1</sup> Bull. Acad. Belg. [3] II, 367.

<sup>2</sup> Jahresbericht (1864), 50.



höheren Temperaturen steigt es etwas. Es sind also die Kurven der spezifischen Wärmen parallel, wie die der Volumina. Endlich steigt die spezifische Wärme, ebenso wie der Ausdehnungskoeffizient, zuerst plötzlich mit der Temperatur, bleibt dann fast konstant, um schliesslich von neuem schnell anzuwachsen.

**Überführung der verschiedenen Modifikationen des Quecksilbersulfides in einander.**

Beim Vergleich des Volumens des schwarzen Sulfides mit dem des roten bei gleicher Temperatur erhält man den Quotient  $\frac{122.754}{131.160} = 0.935$ . Um vom schwarzen in das rote Sulfid überzugehen, muß die schwarze Modifikation eine Volumverringerung erleiden, von  $1.000 - 0.935 = 0.065$ , bezogen auf die Einheit des Volumens. Um genau den für diese Wirkung notwendigen Druck zu berechnen, müßte man die Zusammendrückbarkeit des Schwefelquecksilbers kennen, welche indessen noch nicht bestimmt ist. Man kann jedoch als Ersatz die auf die Zusammendrückbarkeit bezüglichen Koeffizienten von festen in Wasser unlöslichen Körpern, die schon bestimmt wurden, heranziehen. Diese sind nämlich ungefähr für alle diese Körper gleich.

Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>1</sup> beträgt die Volumveränderung durch den Druck einer Atmosphäre auf nicht in Wasser lösliche Körper 1—3 Millionstel, also im Mittel 2 Millionstel.

Man hat dann  $\frac{0.065 \times 1000000}{2} = 32500$  Atmosphären.

Diese Rechnung setzt aber voraus, daß die Zusammendrückbarkeit nicht verringert wird bei abnehmendem Volum, was nicht der Fall ist. Es würde also die Zahl 32500 Atmosphären das Minimum des erforderlichen Druckes darstellen.

Die praktische Verwirklichung eines so großen Druckes ist nun mit den von mir benutzten Apparaten nicht möglich, und dürfte überhaupt mit unserem Material nicht zu erreichen sein. Die Umwandlung der schwarzen Modifikation des Schwefelquecksilbers in die rote durch mechanische Kraft ist also nicht ausführbar.

Ich habe mich indessen bemüht, in anderer Weise diese Umwandlung zu ermöglichen und zugleich damit nachzuweisen, daß die Konstitution des schwarzen Schwefelquecksilbers durch mechanische Kraft geändert werden kann. Ich versuchte eine andere Modifikation

<sup>1</sup> *Phys. chem. Tabellen*, 278.

des schwarzen Sulfides darzustellen, dessen spezifisches Volum nicht zu weit abweicht von demjenigen des roten Sulfides. Die vielen erfolglosen Versuche seien nicht erwähnt, und lediglich eine sicher zum Ziele führende Darstellungsmethode dieses neuen schwarzen Sulfides besprochen.

Sublimiert man Schwefelquecksilber, so kondensieren sich die Dämpfe in großer Menge in Form von Zinnober. Sind indessen die Dämpfe mit einer genügenden Menge eines indifferenten Gases ( $\text{CO}_2, \text{N}_2$ ) gemischt, so kondensieren sich dieselben nur in Form eines sehr feinen schwarzen Pulvers von auch bei starker Vergrößerung amorphem Aussehen. Mit diesem Pulver gemischt finden sich kleine mikroskopische Krystalle, welche man auf dem Objektträger auslesen kann. Sie sind absolut schwarz und undurchsichtig. Bringt man dieses schwarze Pulver mit gelbem Schwefelammonium zusammen, so geht es auch in die rote Form über, aber langsamer als das als Niederschlag erhaltene schwarze Sulfid. Es beweist dies, daß hier eine Modifikation vorliegt, die zugleich von der roten und der allgemein bekannten schwarzen verschieden ist.

Die Darstellung dieses schwarzen Sulfides ist ganz ähnlich der Bildung des amorphen Arsens (spez. Gew. 4.7) neben dem sublimierten krystallinischen Arsen (spez. Gew. 5.7). Das erste entsteht ebenfalls, wenn man bei der Kondensation der Arsendämpfe ihre Tension durch Vermischen mit einem indifferenten Gas vermindert. Das neue schwarze Schwefelquecksilber bildet sich auch in kleinen Mengen, wenn man das gewöhnliche Sulfid an der Luft sublimiert. Jedenfalls hat man es also schon erhalten. Näher untersucht ist es jedoch noch nicht, und wenn ich mich nicht täusche, hat man es mit dem gewöhnlichen schwarzen Sulfid verwechselt.

Bei der Bestimmung des spez. Gewichts ergab diese Varietät das Resultat: 8.0395, oder das spez. Volum: 124.385 bei  $17^\circ$ .

Es berechnet sich nun leicht, daß zur Überführung dieses Volumens in dasjenige der roten Varietät nur eine Verminderung um  $\frac{12}{1000}$  seines Wertes erforderlich ist: das bedeutet einen Druck von einigen Hundert Atmosphären.

Bei der Ausführung dieses Versuches wird nun in der That dieses schwarze Sulfid in seiner ganzen Masse rot.

Ein Druck von einigen Hundert Atmosphären läßt sich leicht auf einer sehr kleinen Fläche in einem Mörser ausüben. Es genügt, auf den Pistill einen Druck von 25 kg auszuüben, wenn der Pistill den Mörser mit 1 Quadratmillimeter Fläche berührt. Reibt



man das schwarze Sulfid kräftig in einem Achatmörser, so sieht man an der Stelle, wo der Pistill eingewirkt hat, einen roten Strich, während die nicht genügend gepressten Teile schwarz bleiben.

Bei der Fabrikation des Zinnobers durch Sublimation entfernt man nach der chinesischen Methode das nebenbei gebildete schwarze Pulver durch Abschlemmen, wodurch man also schon nachgewiesen hat, daß es leichter ist als das rote Pulver. Nach einem anderen Verfahren, dem Amsterdamer, wird die ganze Masse vermahlen, und man wufste, daß ein um so reineres Rot entstand, je kräftiger der dabei angewandte Druck war. Die Ursache dieser Erscheinung ist jetzt klar.

Noch eine kurze Bemerkung sei gestattet. Man liest in chemischen Abhandlungen, namentlich älteren,<sup>1</sup> daß das rote Sulfid beim Erhitzen gegen  $250^{\circ}$  schwarz wird, beim Abkühlen aber wieder seine rote Farbe annimmt, wenn es nicht plötzlich abgekühlt, oder auch wenn es nur bis zum Sublimationspunkt erhitzt wurde. Diese Angaben sind nicht ganz richtig. Das rote Sulfid, bis auf  $320^{\circ}$  erhitzt, wird schwarz und erhält seine rote Farbe vollständig wieder, sowohl bei plötzlicher, wie bei langsamer Abkühlung. Über  $320^{\circ}$ , nämlich bis  $410^{\circ}$ , oder sogar bis zum Sublimationspunkt erhitzt, wird das rote Sulfid schwarz und bleibt schwarz, einerlei in welcher Weise es auch abgekühlt wird. Weder Druck noch Reiben bringen die rote Farbe wieder zum Vorschein. Dieses schwarze Sulfid ist also nicht identisch mit dem vorhergehend besprochenen. Die Temperatur von ca.  $410^{\circ}$  ist ein kritischer Punkt, über welchem die rote Modifikation des Schwefelquecksilbers nicht existenzfähig ist. Dieselbe ist dann nur direkt durch Sublimation der nicht verdünnten Dämpfe, oder durch Druck des schwarzen Sulfides, welches bei der Sublimation im verdünnten Dampfe entsteht, wieder zu erhalten.

<sup>1</sup> Siehe GMELIN (Ausgabe von 1844), 488.

*Liège, Institut de chimie générale, September 1894.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1894.

# Über die Aufbewahrung chemisch reiner alkalischer Lösungen.

Von

ALEXANDER V. KALECSINSZKY.

Mit 1 Figur im Text.

Es ist wohl bekannt, daß alkalische Lösungen die Glasgefäße, die Reagentienflaschen, schon in kurzer Zeit angreifen. Die Gläser werden matt und die Flüssigkeit wird nach längerer Zeit trübe, ja sogar später bildet sich auch ein glasiger, flockiger Niederschlag.

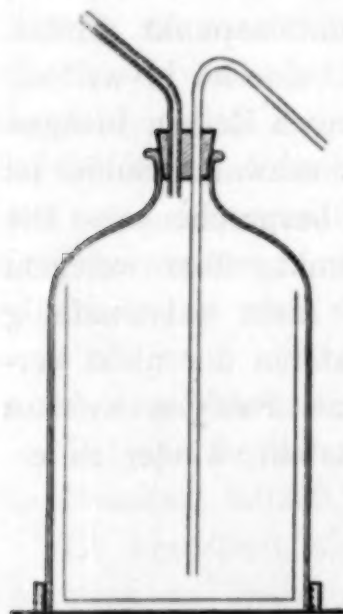
Es wurde auch quantitativ bestimmt, wieviel Glasbestandteile sich in verschiedener Konzentration der alkalischen Lösungen auflösen; das Resultat zeigte, daß die aufgelöste Glassubstanz eine bedeutende ist.

Es folgt aus diesem, daß die alkalischen Reagentien bei Aufbewahrung in Glasgefäßen in kürzerer oder längerer Zeit verunreinigt werden, und daß solche Reagentien, bei genauen chemischen Analysen angewendet, kleinere oder größere Fehler hervorbringen.

Solche alkalische Lösungen, welche das Glas und Porzellan stark angreifen, sind:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{H}_4\text{N})\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}_3$  und andere.

Will man diese Verunreinigungen vermeiden, so muß man die Lösungen frisch erzeugen und sogleich gebrauchen, oder man vermeidet Glas- oder Porzellangefäße und gebraucht solche, welche von diesen Lösungen nicht angegriffen werden, z. B. Platin oder Silber.

Da man aber Platinschalen oder -Tiegel von gewöhnlicher Form vor Staub und Atmosphärien nicht gut schützen kann und das Herausnehmen aus diesen Gefäßen ein schwieriges ist, deshalb gebrauche ich seit längerer Zeit den folgend konstruierten Apparat. (Siehe Abbildung,  $\frac{1}{3}$  natürlicher Gröfse.)



— aus dünnem Platin  
oder Silber.  
— aus Glas.



Ich habe zuerst aus ganz dünnem und reinem Platin- und Silberblech einige Becher, welche zur Aufbewahrung der gewünschten Flüssigkeit dienen und außerdem ein dünnes Rohr aus Platin, eventuell aus Silber machen lassen.

Den mit der alkalischen Flüssigkeit gefüllten Becher lege ich in eine Glasflasche hinein, was leicht zu erzielen ist, da die Glasflasche unten abgeschliffen und mittels einer metallenen Kapsel ab- und zugeschraubt werden kann; Flasche und Kapsel ist mit einem Gummiring verdichtet.

Dann wird in dem Halse der Flasche ein Pfropfen und in diesen die etwas heruntergebogene Platin- oder Silberröhre und eine Glasröhre eingesetzt.

Das Gefäß sieht wie eine gewöhnliche Spritzflasche aus, mit dem Unterschiede, daß das Innere der Flasche mit ganz dünnem Platin oder Silber umhüllt ist, und die alkalische Flüssigkeit mit dem Glas nicht in Berührung kommt.

Beim Hineinblasen in die Glasröhre erhebt sich die Flüssigkeit in der Platin- oder Silberröhre, und wir können leicht die benötigte Menge der Flüssigkeit herausbringen.

In diesem Gefäße ist die Flüssigkeit vor Staub und Atmosphärien geschützt.

Da das Platin- und Silbergefäß verhältnismäßig theuer ist, deshalb probiere ich jetzt solche Gefäße zu gebrauchen, welche aus gewöhnlichem Metallblech bestehen, und die versilbert, vergoldet oder platinirt sind. Ich hoffe, daß diese letzteren auch ihrem Zweck entsprechen werden.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1894.

# Über einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalkes und Eisenoxydes.

Von

E. A. SCHNEIDER.

Die vorliegende Arbeit ist das Resultat agrikulturchemischer Erwägungen. Doch wurde sie als rein chemisches Problem aufgefaßt und wird deshalb an dieser Stelle mitgeteilt.

Die erfolgreiche Abscheidung der Phosphorsäure als wasserlösliches Alkaliphosphat aus den unlöslichen Phosphaten des Kalkes und des Eisenoxydes ist eine Frage von großem wissenschaftlichen und praktischen Interesse. Sie wurde schon in einer früheren vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> berührt; in der vorliegenden Abhandlung soll sie ausführlicher behandelt werden.

## I.

### 1. Verhalten einer Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Eisenchlorid bei der Dialyse.

In der ersten Mitteilung<sup>2</sup> über diesen Gegenstand wurde schon erwähnt, daß bei der Dialyse eines derartigen Gemenges das Hydrogel eines basisch phosphorsauren Eisenoxydes im Dialysator hinterbleibt. Ob Phosphorsäureverlust durch Diffusion ins Außenwasser stattfindet, wurde nicht untersucht. Die quantitative Prüfung dieser Frage wird nun mitgeteilt.

Die Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Eisenchlorid wurde durch Digestion von dreibasisch phosphorsaurem Kalk mit Eisenchlorid dargestellt.

Sie enthielt im Liter:

$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	Cl	Ca
22.59 g	28.78 g	52.86 g	18.74 g.

Der Dialysator<sup>3</sup> wurde mit einer genau gemessenen Menge der Lösung (100 ccm) gefüllt, deren Phosphorsäuregehalt bekannt war. Nun wurde dialysiert bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. (1893) 5, 84.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. (1893) 5, 84.

<sup>3</sup> Als Dialysator wurde ein Pergamentschlauch benutzt.



Außenwasser und auf diese Weise das Gelb des phosphorsauren Eisenoxydes erhalten. In einem aliquoten Teile der ammoniakalischen Lösung des letzteren wurde eine Phosphorsäurebestimmung ausgeführt und daraus der Phosphorsäureverlust, den die ursprüngliche Lösung bei der Dialyse erlitten hatte, berechnet.

#### Dialyse I.

Dialysator enthielt nach vollendeter Dialyse:

$$2.752 \text{ g Fe}_2\text{O}_3, \quad 2.224 \text{ g P}_2\text{O}_5 \\ (\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55.31 : 44.69).$$

#### Dialyse II.

Dialysator enthielt nach vollendeter Dialyse:

$$2.736 \text{ g Fe}_2\text{O}_3, \quad 2.212 \text{ g P}_2\text{O}_5 \\ (\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55.29 : 44.71),$$

während 100 ccm der ursprünglichen Lösung

$$2.878 \text{ g Fe}_2\text{O}_3, \quad 2.259 \text{ g P}_2\text{O}_5 \\ (\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 56.03 : 43.97)$$

enthielten.

Mithin hat bei Dialyse I ein Phosphorsäureverlust von 1.54%, bei Dialyse II ein Verlust von 2.08%, berechnet auf den Phosphorsäuregehalt des Ausgangsmaterials, stattgefunden.

Das Verhältnis des Eisenoxydes zur Phosphorsäure in dem durch Dialyse gewonnenen Hydrogel ist ein ziemlich konstantes, denn

$$\text{in I ist } \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55.31 : 44.69$$

$$\text{„ II „ } \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55.29 : 44.71$$

$$\text{Bisher gefunden}^1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 55.74 : 44.26$$

In der Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Eisenchlorid ist das Verhältnis von

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 56.03 : 43.97.$$

Die Zusammensetzung des dreibasisch phosphorsauren Eisenoxydes in Prozenten ausgedrückt ist

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 52.99\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 47.01\%$$

$$\frac{100.00\%}{\phantom{00}}$$

## 2. Verhalten der ammoniakalischen Lösung des Hydrogels des phosphorsauren Eisenoxydes bei der Dialyse.

Dasselbe wurde schon in der ersten Mitteilung<sup>2</sup> über diesen Gegenstand erwähnt. Man fand, daß bei der Dialyse einer derartigen Lösung im Anfange die Phosphorsäure rasch ins Außen-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. (1893) 5, 84.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. (1893) 5, 84.

wasser diffundiert. Beispielsweise nach 13tägiger Dialyse war das Verhältnis von Phosphorsäure zu Eisenoxyd von

44.26%  $P_2O_5$  : 55.74%  $Fe_2O_3$  auf 17.63%  $P_2O_5$  : 82.37%  $Fe_2O_3$  gesunken. Nach weiteren 15 Tagen sank der Phosphorsäuregehalt auf 11.07%, nach weiteren 19 Tagen auf 9.17%. Zugleich war der Inhalt des Dialysators piktös geworden.

Eine Wiederholung dieses Versuches mit einer Lösung anderer Darstellung ergab ähnliche Resultate. Den siebenten Tag der Dialyse war das Verhältnis von

$$P_2O_5 : Fe_2O_3 = 23.12 : 76.88;$$

nach weiteren 20 Tagen

$$P_2O_5 : Fe_2O_3 = 7.73 : 92.27.$$

Man ersieht hieraus, daß die Diffusion der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammoniak nach Erreichung eines Maximums sich außerordentlich verlangsamt. Offenbar hängt dieses mit der Rückbildung von phosphorsaurem Eisenoxyd aus der Doppelverbindung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Ammoniumphosphat zusammen, welche wahrscheinlich in der Lösung vorhanden ist.

Es wurde wiederholt versucht, eine derartige Doppelverbindung in krystallinischem Zustande zu erhalten, doch ohne Erfolg. Verdunstet man die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure, so hinterbleibt ein amorpher Rückstand wechselnder Zusammensetzung, der neben Eisenoxyd beträchtliche Mengen Ammoniumphosphat enthält.

### 3. Verhalten des Hydrogels des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber Kalilauge und Kaliumkarbonat.

Das Hydrogel wird durch Kalilauge nahezu quantitativ in phosphorsaures Kali und Eisenoxydhydrat zerlegt.<sup>1</sup> Anders verhält es sich gegenüber Kaliumkarbonat, mit welchem es eine lösliche Doppelverbindung bildet. Dampft man eine Lösung von Kaliumkarbonat mit dem Hydrogel zur Trockne, so erhält man einen zähen, schwarzbraunen Rückstand, der sich in heißem Wasser vollkommen klar löst. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich aus der Lösung ein Niederschlag ab, der beim Erhitzen rasch, aber nur für kurze Zeit verschwindet. Durch Filtrieren läßt sich der Niederschlag nicht von der Flüssigkeit trennen. Das einzige Mittel hierfür ist Dialyse. Man fand auf diese Weise nach Entfernung aller löslichen Salze im Dialysatorinhalte das Verhältnis von

$$P_2O_5 : Fe_2O_3 = 15.10 : 84.90.$$

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. (1893) 5, 84.



## II.

### 1. Zur Kenntnis der Lösungen von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrisulfat.

Das eigentümliche Verhalten derartiger Lösungen beim Verdünnen mit Wasser und beim Erwärmen ist nunmehr einer quantitativen Untersuchung unterworfen worden. Die Versuchslösung wurde durch Digestion von dreibasich phosphorsaurem Kalk mit Ferrisulfatlösung (150 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ : 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) dargestellt, wobei sich schwefelsaurer Kalk abscheidet und das sich bildende phosphorsaure Eisenoxyd in großer Menge vom überschüssigen Ferrisulfat aufgenommen wird.

Die vom schwefelsauren Kalk abfiltrierte ölige Lösung enthielt in 1000 ccm

$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
130.80 g	183.54 g	238.62 g

5 cmm dieser Lösung wurden mit 300 ccm Wasser verdünnt. Es trat sofort Trübung ein. Nach 36stündigem Stehen hatte sich ein gelblich-weißer, gut filtrierbarer Niederschlag (a) abgeschieden.

Niederschlag (a) enthielt

$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
0.3342 g	0.4247 g	0.0470 g

$$(\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.27)$$

Niederschlag (a) mit 200 ccm kaltem Wasser gewaschen. Da Trübung eintrat, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich ein Niederschlag (b) gut abgesetzt hatte.

Niederschlag (b) enthielt

$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
0.2527 g	0.3502 g	0.0336 g

$$(\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.38)$$

Niederschlag (b) mit 200 ccm Wasser gewaschen. Da Trübung eintrat wurden noch 200 ccm Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis sich Niederschlag (c) abgesetzt hatte.

Niederschlag (c) enthielt

$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
0.0461 g	0.0628 g	0.0074 g

$$(\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.36)$$

Eine Probe des Filtrats von (c) wurde mit Wasser auf das doppelte Volum gebracht und gekocht. Nur ein schwaches Opalisieren konnte bemerkt werden.

Mithin sind durch 900 ccm Wasser ausgefällt worden

$$\left. \begin{array}{l} 0.6330 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = 96.78 \% \\ 0.8377 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 91.28 \% \\ 0.0880 \text{ g } \text{SO}_3 = 7.38 \% \end{array} \right\} \text{ auf die Gesamtmenge bezogen.}$$

In Lösung waren verblieben

3.22 % $P_2O_5$	} auf die Gesamtmenge bezogen.
8.72 % $Fe_2O_3$	
92.62 % $SO_3$	

Bei gewissen Konzentrationsgraden beschleunigt Erwärmen die Ausfällung des phosphorsauren Eisenoxydes. 5 ccm derselben Lösung, mit 150 ccm Wasser versetzt, gaben in der Kälte keine Fällung. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade fiel jedoch ein Niederschlag aus, welcher

0.3425 g  $P_2O_5$  und 0.4967 g  $Fe_2O_3$

enthielt ( $SO_3$  nicht bestimmt). Mithin sind durch 150 ccm Wasser 52.37 % der Gesamt-Phosphorsäure ausgefällt worden.

## 2. Eigenschaften des aus diesen Lösungen ausgefällten phosphorsauren Eisenoxydes.

Der Niederschlag ist sehr fein verteilt, doch setzt er sich gut ab und ist filtrierbar. Er löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen mit Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit. Er wird von Kalilauge nahezu quantitativ in Eisenoxydhydrat und phosphorsaures Kali zersetzt.

### III.

Auf den Prinzipien, die in Teil I und namentlich in Teil II dieser Abhandlung entwickelt worden sind, erscheint es möglich, ein praktisches Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus natürlichen Kalkphosphaten, Thomaschlacke und namentlich stark eisenoxydhaltigen Phosphoriten zu begründen. Das Verfahren zerfällt in drei wesentliche Phasen:

A. Der Phosphorit wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die in größerem Überschuss zugesetzt wird, wenn sein Eisenoxydgehalt gering ist. In diesem letzteren Falle wird die überschüssige Schwefelsäure mit Eisenoxydhydrat gesättigt, welches als Nebenprodukt im weiteren Verlaufe des Prozesses gewonnen wird. Die Lösungen müssen sehr konzentriert gehalten werden.

B. Die auf diese Weise gewonnene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrisulfat wird mit einer genügenden Menge Wasser versetzt, um eine beträchtliche Menge des phosphorsauren Eisenoxydes auszufällen. (Eine vollständige Ausfällung zu bewirken wäre unvorteilhaft wegen der großen anzuwendenden Wassermengen). Die Abfalllaugen werden mit neuen Mengen des aufzuschließenden Materials unter Zusatz von mehr Schwefelsäure zusammengebracht. Bei



Anwendung von Thomasschlackenmehl findet gleichzeitig weitergehende Konzentration der Lösung statt, als bei Anwendung anderen Ausgangsmaterials, wegen der reichlicheren Bildung von krystallwasserhaltigem Gyps.

C. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird durch Kalilauge zersetzt. Bei den Fortschritten in der Darstellung des Kaliumhydroxydes auf elektrolytischem Wege erscheint die Anwendung desselben nicht ausgeschlossen.

Sollte sich ein Apparat zur Dialyse im Großen bewähren, so könnte man die ammoniakalische Lösung des phosphorsauren Eisenoxyses dialysieren bis zu dem Punkte, wo die Diffusion des phosphorsauren Ammoniums nachläßt, und das unzersetzte phosphorsaure Eisenoxyd mit Kalilauge behandeln.

Ich überlasse gern die Prüfung der Anwendbarkeit dieses Verfahrens im Großen den Fachgenossen in der Technik.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1894.

## Gesättigt-orthophosphorsaures Ammoniumoxyd.

Von

K. KRAUT.

Wie oben<sup>1</sup> mitgeteilt wird, hat P. SCHOTTLÄNDER auf's neue beobachtet, daß Ammoniakwasser aus einer Lösung von phosphorsaurem Ammoniak schwerlösliche Krystalle fällt. Der Verf. irrt, wenn er glaubt, das so entstehende Salz, das basisch-phosphorsaure Ammoniak von BERZELIUS,<sup>2</sup> sei vor ihm nicht analysiert worden. Ich habe es bereits im Jahre 1855 dargestellt und meine Analyse in KNOPS „Chemischem Centralblatt“,<sup>3</sup> sowie später in „GMELINS Handbuch“<sup>4</sup> mitgeteilt. Sie vergleicht sich mit der SCHOTTLÄNDERS und mit meiner in „GRAHAM-OTTOS Handbuch“ übergangenen Formel wie folgt:

			KRAUT	SCHOTTLÄNDER
$6\text{H}_3\text{N}$	102	25.12	24.98	25.22 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	34.97	35.70	35.43 „
$9\text{H}_2\text{O}$	162	39.91		
$(\text{H}_4\text{N})_3\text{O}_3\text{PO}, 3\text{H}_2\text{O}$	406	100.00.		

Das Salz findet sich seit Jahren im Handel. 100 k kosten 200 Mk. (E. DE HAËN, List vor Hannover.)

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 7, 343.

<sup>2</sup> BERZELIUS' Lehrbuch, 3. Aufl., (1835) 4, 212.

<sup>3</sup> Chem. Centralbl. 1855, 894.

<sup>4</sup> 6. Aufl. I, 2, 527.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1894.



# Über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff.

Von

KARL SEUBERT und RUDOLF ROHRER.<sup>1</sup>

(Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

## I. Ferriacetat und Kaliumjodid in neutraler und essigsaurer Lösung.

Ferriacetat und Kaliumjodid bewirken, wie schon ältere Angaben<sup>2</sup> hervorheben, in neutraler Lösung keine Abscheidung von freiem Jod. Ein Gemisch  $\frac{1}{10}$  normaler Lösungen von Ferriacetat und Kaliumjodid färbte Schwefelkohlenstoff kaum rötlich und als je 10 ccm beider Lösungen mit 80 ccm Wasser versetzt und 48 Stunden stehen gelassen wurden, färbte sich auf Zusatz von Stärkekleister die Lösung kaum dunkler.

Nach Zusatz von 1.3 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfatlösung waren zum Auftreten der Bläuung 13.1 ccm  $\frac{1}{100}$  n-Jodlösung erforderlich, folglich war höchstens eine nicht mehr bestimmbare Spur Jod frei geworden.

Auch auf Zusatz eines bedeutenden Überschusses an Essigsäure wurden keine bestimmbaren Mengen von freiem Jod erhalten.

Dagegen wird bekanntlich auf Zusatz von Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, zu der Mischung von Ferriacetat und Kaliumjodid Jod frei, und es schien von Interesse, zu ermitteln, in welchem Maße dies geschieht und welche Beziehung die so erhaltenen Werte zu den mit Eisenchlorid, bzw. Ferrisulfat erzielten zeigen.

Zu diesen Versuchen war neben Lösungen von Kaliumjodid, Natriumthiosulfat und Stärke, über deren Bereitung in den früheren

---

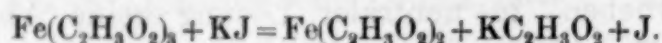
<sup>1</sup> Siehe auch R. ROHRER, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Ferrisulfat und Ferriacetat auf Jodkalium und Jodwasserstoff*. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1894.

<sup>2</sup> So z. B. TOPP, *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 299.

Abhandlungen schon das Nötigste gesagt wurde,<sup>1</sup> und Schwefelsäure bzw. Salzsäure von bestimmtem Gehalte auch eine Auflösung von neutralem Ferriacetat,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , erforderlich. Dieselbe wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der berechneten Menge Eisessig, und Verdünnen auf den gewünschten Konzentrationsgrad dargestellt. Sie gelangte meist in der Stärke einer

#### $\frac{1}{10}$ Normal-Ferriacetatlösung

zur Verwendung und enthielt dann 23.246 g Ferriacetat mit 5.588 g Eisengehalt im Liter oder 0.023246 g Acetat, bzw. 0.005588 g Eisen im Kubikcentimeter, war also den früher verwendeten Lösungen von Ferrichlorid und Ferrisulfat äquivalent und wie diese  $\frac{1}{10}$  normal im Sinne der Reaktionsgleichung:



Zu ihrer Darstellung wurde aus 2 Litern  $\frac{1}{5}$  normaler Eisenchloridlösung das Eisen durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, abgepresst und mit der erforderlichen Menge Essigsäure in Form von 99 % igem Eisessig digeriert. Hierzu waren erforderlich, da die angewendete Eisenlösung  $2 \times 55.88/5$  g oder 22.352 g Eisen enthielt,  $2 \times (3 \times 59.86)/5$  g oder 71.832 g Essigsäure, statt welcher 72.55 g des genannten Eisessigs angewendet wurden.

Die Lösung des Niederschlages beanspruchte einige Wochen Zeit, war aber dann nahezu vollständig. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen filtriert und auf Grund gewichtsanalytischer Bestimmung ihres Eisengehaltes zunächst auf  $\frac{1}{5}$  normal verdünnt.

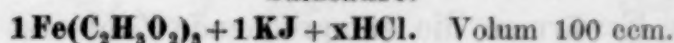
Zur Kontrolle wurden 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm Salzsäure und 3 g Kaliumjodid versetzt und nach Verlauf einer Stunde das ausgeschiedene Jod titriert. Erforderlich waren hierzu genau 20.0 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natriumthiosulfat, entsprechend 0.11176 g Eisen, d. h. dem für 10 ccm  $\frac{1}{5}$  n-Eisenlösung verlangten Eisengehalte. Durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser wurde im Falle des Bedarfs die  $\frac{1}{10}$  normale Lösung bereitet.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 340.



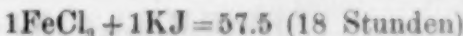
## II. Ferriacetat, Kaliumjodid und Salzsäure.

1 Äquivalent Ferriacetat, 1 Äquivalent Kaliumjodid und steigende Mengen Salzsäure.



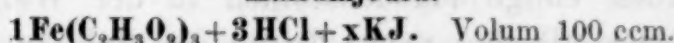
Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

x =	Zeit 1 Std.	18 Std.
1 HCl	—	22.2
2 „	—	39.2
3 „	27.9	43.3
6 „	27.6	55.3
8 „	25.5	54.9
9 „	25.5	—
10 „	23.0	—
15 „	21.0	—
20 „	20.9	—
30 „	20.4	—



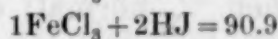
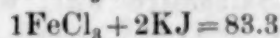
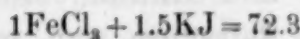
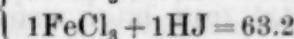
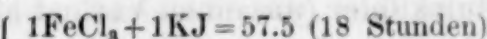
Bei Anwendung von 6 Mol. Salzsäure auf 1 Äq. Ferriacetat und 1 Mol. Kaliumjodid wird also das Maximum erreicht, und zwar (nach 18 Stunden) annähernd die gleiche Menge von freiem Jod, wie aus 1 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. Kaliumjodid.

1 Äquivalent Ferriacetat, 3 Äquivalente Salzsäure und steigende Mengen Kaliumjodid.



Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

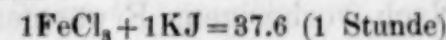
x =	Zeit 18 Std.	48 Std.
1 KJ	43.3	49.0
2 „	55.7	62.0
3 „	59.1	65.9
4 „	—	68.7
5 „	—	72.5
10 „	—	85.3
20 „	—	90.2



Als jedoch die Mischung von Ferriacetat und Salzsäure zuvor auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten erhitzt war, wurden erhalten, bei sonst gleichen Bedingungen wie oben,

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

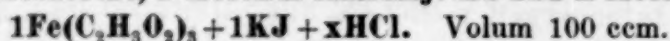
x =	Zeit 1 Std.
1 KJ	37.1
2 „	52.4
3 „	58.8
5 „	59.5
10 „	60.8



Es war also hier schon nach einer Stunde mit 1KJ derselbe Gleichgewichtszustand erreicht, wie wenn Eisenchlorid angewendet worden wäre, mit 5KJ der gleiche, wie mit Eisenchlorid und 2KJ, während ohne Erwärmen die entsprechende Zahl erst in 48 Stunden und mit 10KJ erhalten werden konnte.

Eine ähnliche fördernde Wirkung des Erwärmens ergaben Versuche mit Überschufs von Salzsäure.

**1 Äquivalent Ferriacetat, 1 Molekül Kaliumjodid und x Moleküle Salzsäure.**



Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

x =	Nach dem Erwärmen		Ohne Erwärmen	
	Zeit 1 Std.	24 Std.	1 Std.	48 Std.
3 HCl	37.1	52.3	27.9 <sup>1</sup>	49.0 <sup>1</sup>
4 „	45.5	59.4	—	—
5 „	52.9	—	—	—
6 „	54.8	67.3	27.6 <sup>1</sup>	65.9 <sup>1</sup>
9 „	52.6	65.3	25.4 <sup>1</sup>	65.7
60 „	—	61.3 <sup>2</sup>	—	61.3 <sup>2</sup>

Da aus den oben mitgeteilten Zahlen hervorgeht, daß die Umsetzung zwischen Ferriacetat und Salzsäure weit rascher ihren Endzustand erreicht, wenn die Mischung beider einige Zeit erhitzt wird, so wurden einige Versuchsreihen in der Weise ausgeführt, daß die Ferriacetatlösung nach Zusatz der Salzsäure zunächst im Kölbchen auf dem Wasserbade 10 Minuten lang mit aufgesetztem Rückflusskühler (um einen Verlust an Essigsäure durch Verflüchtigung zu verhüten) erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit Kaliumjodid versetzt wurde.

Ferriacetat und Kaliumjodid wurden in  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung abgemessen, die Salzsäure war, wenn nicht anders angegeben, auch in diesen Versuchen  $\frac{1}{2}$  normal; das Gesamtvolum betrug 100 ccm.

**Zeitlicher Verlauf der Einwirkung von 1 Äquivalent Ferriacetat  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 3 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül Kaliumjodid.**

Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl + 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KJ + 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

I. Ohne Erwärmen; Temperatur 10—12°.

II. Nach vorherigem Erwärmen der Mischung von Ferriacetat und Salzsäure auf dem Wasserbade während 10 Minuten.

<sup>1</sup> Hier wurde die Säure  $\frac{1}{10}$  normal zugefügt.

<sup>2</sup> Mit fünffach normaler Säure; Zeitdauer in beiden Fällen 24 Stunden.



Zeit	Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theor. Menge		Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Std.	
	I.	II.	I.	II.
15 Min.	22.3	23.5	89.2	94.0
30 „	25.3	26.5	12.0	12.0
1 Std.	27.9	29.1 <sup>1</sup>	5.2	5.2
2 „	30.3	31.8	2.4	2.7
4 „	33.6	34.5	1.65	1.35
6 „	33.8	36.2	0.1	0.85
8 „	34.4	37.0	0.3	0.4
18 „	43.3	44.5	0.89	0.75
24 „	46.8	48.0	0.583	0.583
48 „	49.0	51.5	0.091	0.145
1080 „ (45 Tage)	59.1	60.0	1FeCl <sub>3</sub> + 1KJ = 59.9	0.0098 0.0082

Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, daß die Reaktion sich in den ersten Stunden zwar sehr viel rascher vollzieht, als später, aber doch noch lange fortschreitet, so daß ein Endzustand erst in Wochen erreicht wird. Sie zeigen ferner, daß mit der Zeit der Einfluß der anfänglichen Erwärmung mehr und mehr zurücktritt, so daß er nach 45 Tagen nahezu verschwindet. Es war anzunehmen, daß hiermit auch angenähert der Gleichgewichtszustand erreicht ist und daß die nach Ablauf dieser Zeit erhaltenen Werte mit den Endzuständen früherer Reihen verglichen werden können.

Es wurden daher einige Versuchsreihen ausgeführt, in denen je 1 Äq. Ferriacetat, 1 Mol. Kaliumjodid und 3, bzw. 6 und 9 Mol. Salzsäure aufeinander einwirkten und zwar:

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KJ + 6 (bzw. 12 und 18) ccm  $\frac{1}{2}$  n-HCl, je in 100 ccm Volum,

doch in etwas verschiedener Weise, nämlich:

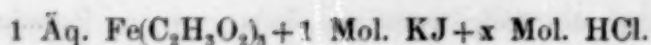
I. Die Ferriacetatlösung blieb mit der Salzsäure 43 Tage stehen, dann wurde Kaliumjodid zugefügt und nach weiteren 2 Tagen das freigewordene Jod bestimmt.

II. Das Kaliumjodid wurde der Mischung sofort zugefügt und nach 45 Tagen das Jod titriert.

III. Ferriacetat und Salzsäure wurden 10 Minuten am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, dann das Kaliumjodid zugegeben und nun ebenfalls 45 Tage stehen gelassen.

Es wurden erhalten aus:

<sup>1</sup> Hier war die Säure nur  $\frac{1}{10}$  normal; mit  $\frac{1}{2}$  normaler Säure wurden 37.1% erhalten (vergl. oben).



Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge:

Mol. HCl	I.	II.	III.	FeCl <sub>3</sub> + KJ	FeCl <sub>3</sub> + HJ
3	56.71	59.64	60.04	59.9	—
6	65.60	68.23	68.83	—	64.6 <sup>1</sup>
9	65.60	67.63	67.82	—	—

Diese Ergebnisse zeigen, daß in der That nach Ablauf der gedachten Zeit die verschiedenen Verfahren sehr nahe das gleiche Resultat liefern; als das förderlichste erscheint das Erhitzen des Acetats mit der Säure und der Zusatz von Kaliumjodid sofort nach der Abkühlung der Mischung (III), während ein Zufügen des Kaliumjodids gegen Ende der Versuchsperiode etwas zu niedere Werte liefert (I). Namentlich aber beweisen diese Versuche, daß in der That bei hinreichend langer Einwirkung Ferriacetat und Salzsäure die gleiche Jodmenge in Freiheit setzen, wie Eisenchlorid, und zwar bei dem Verhältnis 1 Äq. Ferriacetat auf 3 Mol. Salzsäure die dem System  $1\text{FeCl}_3 + 1\text{KJ}$  entsprechende, bei 1 Äq. Ferriacetat auf 6 Mol. Salzsäure aber annähernd die gleiche Menge, wie sie aus dem System  $1\text{FeCl}_3 + 1\text{HJ}$  erhalten wird.

### III. Ferriacetat, Kaliumjodid und Schwefelsäure.

Analog wie in den vorstehenden Versuchen mit Salzsäure war für Ferriacetat und Schwefelsäure vorauszusehen, daß auch hier eine Jodabscheidung aus Kaliumjodid statthat, die mit steigendem Gehalte an Schwefelsäure schließlich die Werte erreicht oder sich ihnen doch stark nähert, welche mit Ferrisulfat und Kaliumjodid, bzw. Jodwasserstoff erhalten wurden.

Zunächst sollte eine Anzahl von Versuchen ungefähren Aufschluß über den Verlauf der Reaktion geben. In denselben gelangten je 1 Äq. Ferriacetat, 1 Mol. Kaliumjodid und 3, 6, 9, 20 und 30 Äquivalente Schwefelsäure zur gegenseitigen Einwirkung, je in 100 ccm Gesamtvolum. Die Säure wurde teils in  $\frac{1}{10}$  normaler Stärke zugefügt, teils, bei den Versuchen mit 9, 20 und 30 Äquivalenten, in  $\frac{1}{2}$  normaler. Die Versuche der Reihe I geschahen wie gewöhnlich in der Kälte, in denen der Reihe II wurden die Eisenlösung und Schwefelsäure zuvor zehn Minuten mit einander auf dem Wasserbade erwärmt.

<sup>1</sup> Diese Zahl giebt den Gleichgewichtszustand nach nur 26 Stunden, es ist also leicht möglich, daß der wirkliche Endzustand etwas höher liegt.



1 Äquivalent Ferriacetat  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , 1 Molekül Kaliumjodid und x Äquivalente Schwefelsäure,  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ . Volum 100 ccm.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

Äq. $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$	Zeit 1 Stunde		48 Stunden	
	I.	II.	I.	II.
3	13.6	15.3	33.7	36.9
6	12.43	15.0	36.9	37.5
9	9.99	14.5	36.0	34.9
20	9.96	—	30.2	—
30	9.90	—	30.1	—

In diesen Versuchen fällt die geringe Vermehrung auf, welche die Menge des freigewordenen Jodes durch das Erwärmen erfährt, sowie der Rückgang oder die nur unerhebliche Steigerung durch Vermehrung der Säure auch bei nur 6 und 9 Äquivalenten. Der Grund hierfür liegt wohl in einer zunächst auftretenden Zwischenreaktion, die sich auch äußerlich zu erkennen giebt. Versetzt man nämlich die klare, tief schwarzrote Lösung des normalen Ferriacetates mit 1 bis 6 Äq. Schwefelsäure (in Form von  $\frac{1}{10}$  normaler Säure) auf 1 Äq. Acetat, so entsteht ein ockerfarbener Niederschlag, dessen Menge um so größer zu sein scheint, je größer der Säurezusatz innerhalb der angegebenen Grenzen ist. Nach einiger Zeit verringert sich die Fällung mehr und mehr und ist bei 6 Äq. Schwefelsäure nach Verfluß einiger Stunden ganz verschwunden. Bei 9 und mehr Äq. Schwefelsäure trat der Niederschlag überhaupt nicht auf.

Eine Untersuchung der Fällung ergab nun, daß dieselbe fast ganz aus Eisenhydroxyd besteht mit einem geringen Gehalte an Schwefelsäure.<sup>1</sup>

Es wurden 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Ferriacetatlösung mit 150 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure versetzt, umgeschüttelt und auf 500 ccm verdünnt. Nach kurzer Zeit wurde durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert; die Flüssigkeit geht stets trüb durch, mittels eines kleinen Kunstgriffes läßt sich aber ein klares Filtrat erhalten: fügt man nämlich zu derselben einige Schnitzel Filtrierpapier und schüttelt einige Minuten stark, so reißt der Papierbrei den fein suspendierten Niederschlag mit nieder und man erhält das Filtrat vollständig klar.

In je 100 ccm des Filtrates wurden Eisen und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

<sup>1</sup> Auch Salzsäure fällt unter gewissen Bedingungen aus Ferriacetatlösung basische Niederschläge.

I. 100 ccm lieferten 0.0430 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0.3011 g Fe, und 0.3456 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.1423 g  $\text{SO}_4$ .

II. 100 ccm ergaben 0.0422 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0.02955 g Fe, und 0.3476 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.1440 g  $\text{SO}_4$ .

Im Mittel waren also enthalten in 100 ccm des Filtrates 0.02983 g Fe und 0.1432 g  $\text{SO}_4$ , und in der ganzen Menge der Lösung (500 ccm) 0.14915 g Fe und 0.7160 g  $\text{SO}_4$ .

Die angewandten 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Ferriacetatlösung enthielten  $50 \times 0.005588 \text{ g} =$

0.27940 g Fe,

davon gelangten ins Filtrat 0.14915 „ „

im Niederschlag blieben 0.13025 g Fe.

Es war also zunächst bei einem Verhältnis von 1 Äq. Ferriacetat auf 3 Äq. Schwefelsäure fast die Hälfte des Eisens in unlöslicher Form abgeschieden worden.

In der gesamten Flüssigkeit von 500 ccm waren ferner enthalten 150 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure,

also  $150 \times 0.004791 \text{ g} =$  0.71865 g  $\text{SO}_4$ ,

woyon im Filtrat 0.71600 „ „

mithin im Niederschlage 0.00265 g  $\text{SO}_4$

also eine sehr geringfügige Menge.

Da es nun immerhin möglich, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich erschien, daß im Niederschlage auch noch basisches Acetat enthalten sei, wurde die Essigsäure im Filtrate acidimetrisch ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurden 150 ccm des Filtrates mit Phenolphthalein versetzt, sodann  $\frac{1}{5}$  n-NaOH bis zur Rötung zugegeben, auf ein bestimmtes Volum verdünnt, abfiltriert und in einem bestimmten Teile der Überschuß des Alkalis wieder mit  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure zurückgemessen.

Erforderlich waren für 150 ccm Filtrat 46.2 ccm  $\frac{1}{5}$  n-NaOH; es wurde auf 200 ccm verdünnt und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali mit 0.1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure neutralisiert; es brauchten also 150 ccm

= 46.2 ccm  $\frac{1}{5}$  n-NaOH

zurücktitriert mit  $2 \times 0.1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-H}_2\text{SO}_4 =$  0.1 „ „ „

mithin verbraucht = 46.1 ccm  $\frac{1}{5}$  n-NaOH

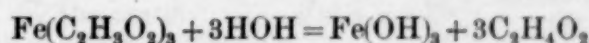
Dies ergibt für die Gesamtmenge von 500 ccm  $= \frac{500}{150} \times 46.1 = 153.7 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ n-}$  oder  $307.4 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-NaOH}$ .

Nun beanspruchen, unter der Voraussetzung, daß die sämtliche Säure ins Filtrat gelangt ist,



50 ccm $\frac{1}{10}$ n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	$= 50 \times 3 = 150.0$	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH
150 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure	$= 150.0$	„ „ „
<hr/>		
zusammen	$= 300.0$	ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH
während verbraucht wurden	307.4	„ „ „

Es ist also der Schluss gerechtfertigt, daß der auf Zusatz von Schwefelsäure zu neutralem Ferriacetat im Verhältnis von 3 Äq. Schwefelsäure auf 3 Äq. Essigsäure ausfallende Niederschlag im wesentlichen aus Ferrihydroxyd besteht, also zunächst die Reaktion



sich bemerkbar macht. Das spätere Abnehmen bzw. gänzliche Verschwinden des Niederschlages beruht dann auf seiner Überführung in Sulfat, und es ist somit zu erwarten, daß bei genügend langer Versuchsdauer sich die Werte für das freigewordene Jod denen nähern, wie sie mit Ferrisulfat und Kaliumjodid erhalten werden.

Um den Einfluß der Zeit auf diesen Umsatz kennen zu lernen, wurden nachstehende Versuchsreihen ausgeführt.

**Zeitlicher Verlauf der Einwirkung**  
von 1 Äquivalent Ferriacetat,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , und 3 Äquivalenten Schwefelsäure,  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ , auf 1 Molekül Kaliumjodid. Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KJ + 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

I. Ohne Erwärmen.

II. Nach vorherigem Erwärmen der Mischung von Ferriacetat und Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 10 Minuten.

Zeit	Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theor. Menge			Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Std.	
	I.	II.	$1\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + 1\text{KJ}$	I.	II.
15 Min.	6.0	7.6	11.4	24.0	30.4
30 „	9.4	10.5	14.0	13.6	11.6
1 St.	13.6	15.3	19.0	8.4	9.6
2 „	15.2	16.9	24.0	1.6	1.6
4 „	17.8	19.2	28.0	1.3	1.15
6 „	19.9	20.9	30.0	1.05	0.85
8 „	20.8	22.0	31.4	0.45	0.55
18 „	27.3	30.0	36.4	0.65	0.80
24 „	31.5	33.0	38.6	0.70	0.55
48 „	33.7	36.9	39.6	0.091	0.15
1080 „	41.5	42.0	—	0.0075	0.005

Wie ein Vergleich mit den beigesetzten, einer früheren Tabelle<sup>1</sup> entnommenen Zahlen für die Reaktion zwischen 1 Aq. Ferrisulfat und 1 Mol. Kaliumjodid zeigt, bleiben die mit Ferriacetat und Schwefelsäure erhaltenen Werte zunächst hinter jenen zurück, erreichen sie aber nach sehr langer Zeit, ein Verhalten, das sich ganz entsprechend bei den Versuchen mit Ferriacetat und Salzsäure einerseits und Ferrichlorid andererseits ergeben hat.

Es wurden hier noch einige Versuche über die Wirkung einer Steigerung des Zusatzes von Kaliumjodid auf die Reaktion angeschlossen.

**1 Äquivalent Ferriacetat,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , 3 Äquivalente Schwefelsäure, x Moleküle Kaliumjodid. Volum 100 ccm.**

I. Ohne Erwärmen.

II. Ferriacetatlösung mit der Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  + 1 (2, 3, 5, 10, 20) mg-Mol.

KJ +  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 ccm.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge:

Mol. KJ	Zeit 1 Stunde	Zeit 48 Stunden	
	II.	I.	II.
1	15.3	33.7	36.9 $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + \text{KJ} = 36.4$
2	28.4	51.0	51.8
3	37.3	60.0	62.1
5	47.6	67.4	67.8 $\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + 2\text{KJ} = 67.7$
10	55.9	73.7	73.9
20	—	75.8	—

Es werden also ähnlich wie mit Salzsäure und Ferriacetat Werte erreicht, welche sich denen des Ferrisulfates nähern, jedoch wirkt ein Überschuss an Kaliumjodid erheblich schwächer als bei letzterem.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ferriacetat.

Während, wie schon erwähnt, Ferriacetat aus Kaliumjodid kein Jod in Freiheit setzt, auch nicht nach Zusatz von Essigsäure, findet unter sonst gleichen Bedingungen aus Jodwasserstoff eine Jod-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 7, 140.



abscheidung statt. Um die Gröfse dieser Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Menge des Jodwasserstoffes und der Zeit ungefähr kennen zu lernen, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, in der je 1 Äq. Ferriacetat und wachsende Äquivalente Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum 1 Stunde und 48 Stunden aufeinander einwirkten.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 10 (20, 30, 40, 50, 60) ccm  $\frac{1}{10}$  n-HJ, bzw. 50 (75, 90) ccm  $\frac{1}{5}$  n-HJ, +  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 ccm Gesamtvolum.

Mol. HJ	Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge		$\text{FeCl}_3 + x \text{HJ}$	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HJ	
	Zeit 1 Std.	48 Std.		1 Std.	48 Std.
1	18.3	25.3	63.2	18.3	25.3
2	43.4	52.1	90.9	25.1	26.8
3	48.2	74.0	95.4	4.8	21.9
4	50.7	87.3	97.0	2.5	13.3
5	51.3	94.5	98.5	0.6	7.2
10	58.0	99.8	99.0	1.34	1.06
15	65.6	100.4	100.8	1.52	0.12
18	71.8	100.0	—	2.1	0.13

Die beigesetzten Werte für  $\text{FeCl}_3 + x \text{HJ}$  lassen erkennen, wieviel geringer bei kleineren Mengen von Jodwasserstoff die Einwirkung von Ferriacetat auf Jodwasserstoff ist, als jene des Eisenchlorides; erst von 10HJ an fallen die betreffenden Werte zusammen.

Es war nun auch hier wieder zu erwarten, daß ein Zusatz von Salzsäure, bzw. Schwefelsäure zu Ferriacetat die betreffenden Werte den mit Ferrichlorid und Ferrisulfat erhaltenen nähern würde. Die nachstehenden Versuche ergeben in der That eine solche Annäherung, wie die beigesetzten Zahlen der früheren Tabellen zeigen.

**1 Äquivalent Ferriacetat, 1 Molekül Jodwasserstoff und x Moleküle Salzsäure.**  
Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 30 (60) ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl, bzw. 18 ccm  $\frac{1}{2}$  n-HCl, + 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HJ +  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 ccm Volum.

Mol. HCl	Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:		$\text{FeCl}_3 + \text{HJ}$
	Zeit 1 Std.	48 Std.	
3	32.8	57.5	63.2
6	33.5	66.8	—
9	33.3	66.5	—

**1 Äquivalent Ferriacetat, 1 Molekül Jodwasserstoff und x Äquivalente Schwefelsäure.**

Gesamtvolum 100 ccm.

10 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HJ + 30 (60) ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl,  
bezw. 18 ccm  $\frac{1}{2}$  n-HCl +  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 Volum.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge:

Äq. $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$	Zeit 1 Std.	48 Std.	$\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + \text{HJ}$ 18 Std.
3	15.1	36.4	—
6	12.6	37.4	} 39.4
9	11.2	37.1	

Es kann also durch Zufügen von Salzsäure oder Schwefelsäure zu der Lösung des Ferriacetates annähernd ein gleicher Umsatz mit Jodkalium und Jodwasserstoff bewirkt werden, wie bei Verwendung von Eisenchlorid, bezw. Ferrisulfat.

So ergeben im Endzustande:

$\text{FeCl}_3 + \text{KJ}$ . . . . .	59.9 % freies Jod
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{HCl} + \text{KJ}$ . . .	60.04 „ „ „
$\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + \text{KJ}$ . . . . .	36.4 „ „ „
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \frac{3\text{H}_2\text{SO}_4}{2} + \text{KJ}$ . .	36.9 „ „ „
$\text{FeCl}_3 + \text{HJ}$ . . . . .	63.2 „ „ „
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{HCl} + \text{HJ}$ . . .	57.5 „ „ „
$\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + \text{HJ}$ . . . . .	39.4 „ „ „
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \frac{3\text{H}_2\text{SO}_4}{2} + \text{HJ}$ . .	36.4 „ „ „

Ein Zusatz an Salzsäure oder Schwefelsäure über 3 Äq. auf 1 Äq. Ferriacetat hinaus, vermehrt zunächst die Menge des freigewordenen Jodes, von 6 Äq. an aber tritt wieder ein langsamer Rückgang derselben ein.

**Zusammenfassung der Ergebnisse.**

Ferriacetat und Jodkalium wirken weder in neutraler, noch in stark essigsaurer Lösung in der Weise aufeinander ein, daß Jod in Freiheit gesetzt wird. Fügt man jedoch freie Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so werden schon bei einem Verhältnis von 3 Äq. der genannten Säuren auf 1 Mol. Ferriacetat mit der Zeit annähernd die gleichen Mengen an freiem Jod erhalten wie bei Anwendung der äquivalenten Menge Eisenchlorid, bezw. Ferrisulfat.



Bei der Einwirkung von Ferriacetat auf Jodwasserstoff findet ein Freiwerden von Jod zwar statt, aber bei Anwendung von nur 1 Mol. Jodwasserstoff auf 1 Äq. Ferrisalz in erheblich geringerem Maße als bei Ferrichlorid und Ferrisulfat. Denn es geben:

$\text{FeCl}_3 + \text{HJ}$  . . . . . in 18 Stunden 63.2 % Jod.

$\text{Fe}\left(\frac{\text{SO}_4}{2}\right)_3 + \text{HJ}$  . . . „ 18 „ 39.4 „ „

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{HJ}$  . . . „ 18 „ 25.3 „ „

Bei zunehmendem Überschufs an Jodwasserstoff verschwindet dieser Unterschied jedoch mehr und mehr, und bei 10 Mol. HJ auf 1 Äq. Eisensalz geben alle drei Systeme fast den gleichen Wert (etwa 99%).

Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure führt auch bei dem Verhältnis  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 : \text{HJ}$  zu Werten für das freigewordene Jod, die sich den mit Eisenchlorid, bzw. Ferrisulfat erhaltenen nähern.

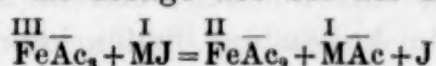
Da die Avidität für Äquivalente der drei Säuren, bezogen auf Salpetersäure = 100, ausgedrückt wird durch die Zahlen:

Salzsäure (Av.) A . . . = 98

Schwefelsäure . . . = 49

Essigsäure . . . = 1.23,

so scheint es, als ob die Menge des bei der Reaktion



im Endzustande wirklich in Freiheit gesetzten Jodes mit der Avidität der im Ferrisalz vorhandenen Säure zunimmt.

Nachschrift. Über den Einfluß der Natur des als Jodid vorhandenen Metalles, also bei Wechsel von M in MJ, auf den Verlauf der Reaktion hat auf meine Veranlassung Herr GAAB eine Untersuchung durchgeführt, über deren Ergebnis in Bälde berichtet werden soll.

SEUBERT.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1894.

# Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

Von

F. KEHRMANN.

VII. Abhandlung.

## Über Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteo- molybdänsäure.

Nach Versuchen von Herrn E. BÖHM.

Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Aachen.

Wenn auch an der Formel  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MO}_3 + \text{aq.}$  der zuerst von DEBRAY<sup>1</sup> durch Kochen ihres Ammonsalzes mit Königswasser dargestellten Phosphorduodecimolybdänsäure ein Zweifel nicht mehr erlaubt ist, einerseits auf Grund bereits vorliegender Untersuchungen, andererseits vor allem wegen der vollständigen Analogie dieser Verbindung mit der Phosphorduodeciwolframsäure, haben wir dieselbe dennoch nochmals analysiert, in der Absicht, festzustellen, ob die für die Analyse der Phosphorwolframate so wertvolle Methode der Bestimmung der Metallsäure aus der Differenz auch bei der Analyse der Phosphormolybdate Anwendung finden könne.

In der That haben wir sehr genau auf die angenommene Formel stimmende Resultate erhalten, und zwar sowohl mit der freien Säure, wie mit deren Baryumsalz, jedoch fanden wir im letzteren Salze immer etwas weniger Baryum, als die  $3\text{BaO}$  entsprechende Menge, was sich, mit Rücksicht auf die von uns benutzte Darstellungsmethode dieses Salzes, durch dessen Fähigkeit, mit der Säure isomorphe Mischungen zu bilden<sup>2</sup>, leicht erklärt. Das Baryumsalz ist durch Versetzen einer konzentrierten Lösung der nach DEBRAY dargestellten rohen Säure mit konzentrierter  $\text{BaCl}_2$ -Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren des ausgefallenen Salzes chemisch rein erhalten worden. Dabei wurde in einem Falle die stark gelb gefärbte Mutterlauge behufs Ausfällung der gelöst gebliebenen Duodecisäure mit überschüssigem Salmiak versetzt. Wider Erwarten bildete sich nur ein ganz geringer Niederschlag des unlöslichen SONNENSCHNITT-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 66, 702. Bisherige Litteratur über Phosphormolybdate bei C. FRIEDHEIM. *Diese Zeitschr.* 4, 275.

<sup>2</sup> Vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 296.



schen Salzes, und das immer noch intensiv gelbe Filtrat schied nun auf Zusatz von festem Salmiak ein leicht lösliches Ammoniumsalz in erheblicher Menge ab, dessen Untersuchung zur Entdeckung einer neuen, der Phosphorluteowolframsäure entsprechenden Phosphorluteomolybdänsäure führte. Diese ist sowohl im freien Zustande, als auch in Verbindung mit Basen in Form gut charakterisierter Salze erhalten worden. Salze, in denen sich das Verhältnis  $1P_2O_5:18MO_3$  fand, haben bereits verschiedene Forscher in Händen gehabt, ohne indessen zu einer Erkenntnis der Beziehungen dieser Verbindungen zu denen der 24. Reihe, resp. zu den analogen Wolframverbindungen zu gelangen. Auch ist es denselben nicht gelungen, die Salze mit  $18MO_3$  als zu einer von den Duodeciverbindungen physikalisch und chemisch durchaus verschiedenen Salzreihe gehörig, genügend zu charakterisieren.<sup>1</sup>

Wir haben nun eine Bildungsweise der 18-Verbindungen aus den Duodeciverbindungen aufgefunden, welche die Darstellung beliebiger Mengen gestattet und auf das Vorhandensein genetischer Beziehungen zwischen beiden Reihen schliessen läßt. Bikarbonate spalten die normalen Kalium- und Ammoniumsalze der 18 Molybdänphosphorsäure in demselben Sinne, wie die entsprechenden Salze der Luteowolframverbindungen, indem Salze der allgemeinen Formel  $5RO.P_2O_5.17MO_3$  entstehen. Infolge relativ großer Unbeständigkeit dieser Salze sind indessen die Analysen noch nicht ganz befriedigend ausgefallen. Die neue Phosphorluteomolybdänsäure zeigte sich ferner analog und vollkommen isomorph mit der PUFAPHSchen Arsenmolybdänsäure. Das normale Ammoniumsalz dieser letzteren wurde durch Versetzen einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat mit der nötigen Menge Arsensäure und Ausfällen mit festem Salmiak erhalten und analysirt. Es zeigte sich durchaus analog den normalen Ammoniumsalzen der Phosphorluteowolframsäure und Phosphorluteomolybdänsäure zusammengesetzt, jedoch äußerst leicht zersetzlich, so daß seine Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden war. Ebenso ist das daraus erhaltene Kaliumsalz den beiden Phosphorverbindungen durchaus analog und mit denselben isomorph. Dasselbe ist aber ebenfalls sehr unbeständig und läßt sich nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln unverändert umkrystallisieren.

<sup>1</sup> Vergl. z. B. FRIEDHEIM, *Diese Zeitschr.* 4, 281, wo sich ganz unhaltbare Ansichten über die „sog. freie Säure“ ausgesprochen finden, nämlich über die Säure mit  $24MO_3$ .

Bei dieser Gelegenheit mag hervorgehoben werden, daß im Falle analoger Zusammensetzung die komplexen Phosphorverbindungen beständiger sind als die Arsenverbindungen, und die komplexen Wolframverbindungen beständiger als die Molybdänverbindungen. So ordnen sich z. B., wenn man die Beständigkeit wässriger Lösungen vergleicht, die 4 Kaliumsalze der Luteosäuren in folgende Reihe:

- $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ist sehr beständig,
- $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ist ebenfalls recht beständig,<sup>1</sup>
- $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ist ziemlich beständig,
- $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ist sehr zersetzlich.

Im festen krystallisierten Zustande sind alle vier Salze unverändert lange Zeit haltbar.

Bei dem Versuche, die freie Arsenduodecimolybdänsäure aus Molybdänsäurehydrat und Arsensäure darzustellen, wurde nur Luteosäure erhalten, während mit Phosphorsäure zuerst Duodecisisäure quantitativ entsteht, die erst nach wochenlangem Stehen der mit etwas Phosphorsäure versetzten Lösung fast vollständig in die Luteosäure übergeht.

Analoge Beziehungen herrschen zwischen den beiden Wolframverbindungen.

Es kann daraus geschlossen werden, daß Verbindungen der Duodecisiereihe in allen Fällen die ersten Produkte der Einwirkung beider Säuren in saurer Lösung sind, welche dann mehr oder weniger leicht in die zu denselben zweifelsohne in genetischer Beziehung stehenden Verbindungen der Luteoreihe umgewandelt werden, deren Molekül einen höheren Grad von Stabilität besitzt.

Die Frage, ob die grofsenteils und zum Theil ausschliesslich in saurer resp. angesäuerter Lösung verlaufenden Kondensationsvorgänge resp. Bildung gemischter Anhydride (denn um etwas anderes handelt es sich durchaus nicht) im speziellen einzelnen Falle auf einer Kondensation saurer Salze oder freier Säurehydrate beruhen, ist für die Haltbarkeit der von mir früher aufgestellten Hypothese über die Bildung komplexer Verbindungen durchaus unwesentlich und nebensächlich.

---

<sup>1</sup> Eine eingehende wiederholte Bearbeitung der Arsenowolframate ist im Gange und wird nach deren Beendigung ausführlich hier mitgeteilt werden. Einzelne Resultate derselben werden mit Rücksicht auf den Zusammenhang bereits hier benutzt.



Thatsächlich ist in vielen Fällen die Gegenwart von Metallionen in saurer Lösung vollkommen gleichgültig, indem in den Fällen der Existenzfähigkeit freier komplexer Säuren deren Bildung ebensogut in Abwesenheit von Salzen stattfindet. Andererseits wird in manchen Fällen die Gegenwart von Metallionen die Bildung gewisser komplexer Salze begünstigen, resp. überhaupt erst ermöglichen. Hierher gehören die Fälle der Entstehung komplexer Salze, deren zugehöriges Säurehydrat nicht beständig oder nicht existenzfähig ist. Danach liegt kein Grund vor, die Bildung komplexer Verbindungen allgemein als eine Kondensation saurer Salze aufzufassen.

Auf Zusatz von Salzsäure im Überschufs zu einer mit Natriumphosphat versetzten Lösung von Natriumwolframat erhält man hauptsächlich Duodecisäure, die sich bei Gegenwart einer genügenden Menge von Chlornatrium und Natriumphosphat durch längeres Kochen mit überschüssiger Phosphorsäure in die Luteosäure umwandelt. Bei Anwendung von Natriumarseniat an Stelle des Phosphates erhält man dagegen nach dem Zusatz der Salzsäure anscheinend direkt Luteoverbindungen. Verbindungen der Arsenduodeciwolframsäure waren bis vor kurzem anscheinend überhaupt nicht bekannt. Wie einer von uns neuerdings gefunden hat, sind solche darstellbar, jedoch nur unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen. Dieselben schliessen sich im gesamten Verhalten eng an die Verbindungen der Arsenduodecimolybdänsäure an, d. h. sie gehen äusserst leicht in Luteoverbindungen über. Die Duodeciverbindungen der Arsensäure sind demnach wenig stabil und nur unter subtilen Bedingungen erhältlich, während die Duodeciphosphorverbindungen die zuerst beobachteten komplexen Verbindungen der Phosphorsäure mit Molybdänsäure und Wolframsäure repräsentieren.

Die nunmehr hinreichend durchforschten Salzreihen der Phosphor- und Arsenmolybdän- und Wolframsäuren lassen sich nach Bildungsweise, Zusammensetzung und Verhalten gegenüber der spaltenden Wirkung von Säuren und Alkalien folgendermassen gruppieren.

Gruppe I. Gegen Mineralsäuren beständig,<sup>1</sup> durch Alkalien leicht spaltbar. Die freien Säuren sind grossenteils existenzfähig und mehr oder weniger beständig. Die bisher bekannten sind sämtlich dreibasisch.

<sup>1</sup> Die Molybdänverbindungen werden durch stark konzentrierte überschüssige Mineralsäure zersetzt.

24. Reihe  $3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.24\text{MO}_3$

„ „  $3\text{R}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.24\text{MO}_3$

„ „  $3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.24\text{WO}_3$

„ „  $3\text{R}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.24\text{WO}_3$

21. „  $3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.21\text{WO}_3$

18. Reihe  $3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.18\text{MO}_3$

„ „  $3\text{H}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.18\text{MO}_3$

„ „  $3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.18\text{WO}_3$

„ „  $3\text{H}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.18\text{WO}_3$

6. „  $3\text{H}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.6\text{MO}_3$

Gruppe II. Werden durch Mineralsäure sofort unter Bildung von Reihen der Gruppe I gespalten. Alkalien wirken ebenfalls spaltend, aber nicht so leicht, wie auf Gruppe I. Die Verbindungen entsprechen sämtlich einer mehr als dreibasischen, nicht in freiem Zustande erhältlichen Säure. Hierher gehören mit Sicherheit bis jetzt die folgenden Reihen:

22. Reihe  $7\text{R}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.22\text{WO}_3$

17. Reihe  $5\text{R}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.17\text{MO}_3$

„ „  $5\text{R}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.17\text{WO}_3$

„ „  $5\text{R}_2\text{O.As}_2\text{O}_5.17\text{WO}_3$

Es sind aufer vorstehenden noch eine große Zahl von Verbindungen bekannt, welche noch nicht hinreichend studiert sind, um bestimmt sagen zu können, welche Gruppenmerkmale ihnen zukommen. Dieselben hier aufzuzählen wäre daher einstweilen zwecklos.

Salzreihen analoger Zusammensetzung sind als konstitutionell zusammengehörig äußerst scharf charakterisierbar durch ihre übereinstimmenden Reaktionen mit einigen Metallsalzlösungen und vorzüglich mit den Salzlösungen einer Reihe von organischen Basen. Die am Schlusse der Arbeit befindliche tabellarische Übersicht giebt davon ein klares Bild. Diese Reaktionen sind zudem ein einwandfreier Beweis dafür, daß die Molekularkomplexe der betreffenden Verbindungen beim Übergang aus dem Zustande freier Säuren in Salze vollkommen intakt bleiben, und daß in ganz normaler Weise basische Wasserstoffatome der freien Säuren durch anorganische oder organische Basisradikale ersetzt werden können, so daß man z. B. berechtigt ist, den bekannten SONNENSCHAINSchen Niederschlag als Ammoniumsalz der Phosphorduodecimolybdänsäure und als nichts anderes aufzufassen.

Die Bildung eines schwerlöslichen Ammonsalzes ist eine Eigenschaft der Duodecisäure und geht der sonst ähnlichen Phosphorluteomolybdänsäure vollständig ab. Es liegt durchaus das Verhältnis des Baryumsulfates zur Schwefelsäure vor.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Daß FRIEDHEIM immer noch von „sogenannten komplexen Säuren“ und von „sogenannten Phosphormolybdänsäuren“ und deren „Salzen“ redet, erscheint angesichts des vorhandenen Thatachenmaterials nicht gerechtfertigt.



Wohl zu unterscheiden von solchen ganz normalen Salzbildungen sind jedoch diejenigen Fälle, wo infolge geringer Stabilität der primär gebildeten Salze sekundäre Spaltungsvorgänge verlaufen, welche aus den vorhandenen Molekülen durchaus neue mit total verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften und Reaktionen hervorgehen lassen. Solche sekundären Vorgänge, welche mit der Salzbildung nichts zu thun haben, vermögen bisweilen das Bild für einen wenig scharfen Beobachter zu trüben. Als Beispiel mag das Verhalten der in freiem Zustande beständigen Arsenluteomolybdänsäure gegen eine Lösung von KCl oder  $K_2SO_4$  gelten. Salzt man eine kalte nicht zu verdünnte wässrige Lösung dieser Säure mit festem KCl aus, so erhält man ein dichtes gelbes Krystallpulver des K-Salzes  $3K_2O \cdot A_2O_5 \cdot 18MO_3 + 14H_2O$ , also des normal zusammengesetzten Salzes der angewandten Säure, dessen frisch bereitete wässrige Lösung mit Salzlösungen gewisser Metalle und organischer Basen dieselben Reaktionen giebt, wie die freie Säure. Versucht man dieses Kaliumsalz in der Weise umzukrystallisieren, daß man eine siedend bereitete Lösung erkalten läßt, oder seine warm gesättigte Lösung mit so viel Lösung von KCl versetzt, daß eben eine Krystallisation beginnt, so scheidet sich anfangs ein Teil des Salzes unverändert wieder aus, allein in sehr kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines feinkrystallinischen weissen Niederschlages, der sich zusehends vermehrt und die gelben Krystalle bedeckt. Läßt man einige Tage ruhig stehen, so wird die Lösung farblos, indem die gelben Krystalle verschwinden, um dem weissen Körper Platz zu machen.

In diesem Falle kommt eine Zersetzung des Moleküls der Arsenluteomolybdänsäure schon durch die Gegenwart des neutral reagierenden Chlorkaliums zu stande. Das weisse Pulver läßt sich in keiner Weise in die Luteosäure zurückverwandeln, sondern wird durch Mineralsäuren weiter gespalten, indem unter anderen auch das gelbe unlösliche K-Salz der Arsenduodecimolybdänsäure entsteht.

Eine derartige Leichtveränderlichkeit zeigen alle Arsenmolybdate, weshalb deren Untersuchung auf sehr große experimentelle Schwierigkeiten stößt. Andererseits lassen sämtliche Reaktionen der 18-Arsenmolybdänsäure, die nicht mit Spaltung des Moleküls verbunden sind, ferner die Zusammensetzung und Krystallform der Salze gar keinen Zweifel übrig, daß dieselbe ein Konstitutionsanalogon der sehr beständigen Phosphorluteowolframsäure ist, deren Salze sich ohne Veränderung tagelang in wässriger Lö-

sung kochen lassen. Man darf daher aus der Zersetzlichkeit einer Verbindung keinerlei Argument gegen deren chemische Individualität herleiten, wie dieses Herr FRIEDHEIM thut.<sup>1</sup> Auch abgesehen von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen ist ein derartiges Argument ganz unchemisch.

### Experimenteller Teil.

#### A. Über die Phosphorduodecimolybdänsäure.

Das zur Darstellung der Rohsäure nach der Methode von DEBRAY nötige Ammonsalz wurde folgendermaßen erhalten. 300 ccm Salpetersäure von 1.48 spez. Gewicht wurden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und darin 50 g Natriumphosphat gelöst. Zu dieser kalt gehaltenen Flüssigkeit wurde eine kalte klare Lösung von käuflichem Ammonmolybdat (200 g in der eben genügenden Menge Wasser gelöst) in dünnem Strahle unter fleißigem Rühren gegossen und der sich sofort absetzende Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit heißem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, ausgewaschen. Hierauf wurde derselbe durch längeres Erwärmen mit Königswasser in Lösung gebracht, durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von wenig Wasser die Säure entfernt, der trockene Rückstand in wenig Wasser gelöst und von der geringen Menge ausgeschiedener Molybdänsäure abfiltriert. Die klare gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft, die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit ganz wenig Eiswasser gewaschen und Mutterlauge mit Waschwasser vereinigt. Letztere lieferte, in gleicher Weise behandelt, noch eine Reihe von Krystallisationen, welche sämtlich mit der ersten vereinigt und unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure noch zweimal aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Die schließlich erhaltenen prachtvollen centimeterdicken orangegelben Oktaëder, deren Lösung durch Salmiak unter vollkommener Entfärbung<sup>2</sup> der Flüssigkeit quantitativ gefällt wurde, und welche weder Chlor noch freie Phosphorsäure beigemengt enthielten, wurden analysiert.

Etwa 7 g wurden in einem geräumigen Platintiegel genau abgewogen und vorsichtig unter schrittweiser Steigerung der Temperatur bis zur Gewichtskonstanz geglüht, was bei beginnender Rot-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 281.

<sup>2</sup> Abwesenheit von Luteosäure.



glut eintrat, ohne daß die Krystalle zum Schmelzen kamen. Der Glührückstand wurde im Tiegel mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge von Kaliumnatriumkarbonat bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit überschüssigem, reinem, krystallisiertem Ammonsulfat und  $\frac{1}{4}$  des Volums Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit Magnesiamixtur gefällt. Nach 12stündigem Stehen wurde dieser noch Magnesiumkarbonat enthaltende Niederschlag in der früher<sup>1</sup> beschriebenen Weise nochmals gelöst, gefällt und dessen Gewicht bestimmt.

I. 7.1134 g krystallisierte Säure gaben nach dem Glühen 5.4045 g wasserfreie S. Darin wurden gefunden 0.3360 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.214959 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 5.189540 g  $\text{MO}_3$ .

II. 6.7238 g krystallisierte Säure gaben nach dem Glühen 5.1572 g wasserfreie S. Darin wurden gefunden 0.3180 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.203444 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 4.953756 g  $\text{MO}_3$ .

III. 7.8071 g krystallisierte Säure gaben nach dem Glühen 5.9726 g wasserfreie S. Darin wurden gefunden 0.3700 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.236711 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 5.735888 g  $\text{MO}_3$ .

Hieraus berechnet sich

aus Anal.	I	$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1 : 23.80$	} 23.89 im Mittel.
„	„	II $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1 : 24.00$	
„	„	III $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1 : 23.88$	

Wie man sieht, giebt die Differenzmethode auch in diesem Falle sehr gute Resultate, welche indessen noch weiter durch die Analyse des Baryumsalzes bestätigt wurden.

Letzteres wurde wie folgt dargestellt: Eine wie angegeben erhaltene klare konzentrierte Lösung der Rohsäure wurde mit überschüssiger heiß gesättigter Chlorbaryumlösung vermischt. Sofort krystallisiert das Baryumsalz in citronengelben Oktaëdern, welche nach dem Erkalten abgesaugt, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen und schließlich unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Man erhält sehr große hellgelbe Oktaëder, in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich, welche, abgesehen von der Farbe, sehr dem Ba-Salz der entsprechenden Wolframverbindung gleichen; auch darin, daß sie beim Liegen an der Luft rasch unter Krystallwasserverlust undurchsichtig werden. Diese Krystalle, deren Lösung durch Salmiak unter Entfärbung gefällt wurde und welche frei von Chlor waren, wurden

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2326.

genau so analysiert, wie früher<sup>1</sup> die analoge Wolframverbindung. Sie verlieren bei beginnender Rotglut alles Wasser, ohne zu schmelzen; erhöht man dann die Temperatur noch ein wenig, so beginnt Schmelzung ohne Gewichtsveränderung. Der Punkt vollkommener Entwässerung ist also auch hier mit voller Sicherheit zu treffen.

I. 5.5335 g wasserh. S. gaben 4.4290 g wasserfrei. Darin gefunden 0.7371 g BaSO<sub>4</sub> und 0.2421 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, entsprechend 0.484113 g BaO, 0.154886 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 3.790000 g MO<sub>3</sub>.

II. 7.6776 g wasserh. S. gaben 6.1235 g wasserfrei. Darin gefunden 1.0232 g BaSO<sub>4</sub> und 0.3340 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, entsprechend 0.672017 g BaO, 0.213680 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 5.237802 g MO<sub>3</sub>.

III. 8.4382 g wasserh. S. gaben 6.6886 g wasserfrei. Darin gefunden 1.1151 g BaSO<sub>4</sub> und 0.3690 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, entsprechend 0.732375 g BaO, 0.236071 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 5.720153 g MO<sub>3</sub>.

Hieraus berechnet sich:

Aus Anal. I 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 24.11 MO<sub>3</sub> : 2.90 BaO,  
 „ „ II 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 24.15 MO<sub>3</sub> : 2.936 BaO,  
 „ „ III 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 23.88 MO<sub>3</sub> : 2.87 BaO,  
 Im Mittel = 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 24.04 MO<sub>3</sub> : 2.90 BaO.

Das Verhältnis der beiden Säureanhydride ist demnach sehr genau, es ist = 1:24 wie oben, jedoch erreichen die für Baryum gefundenen Zahlen nicht ganz drei Moleküle. Der Grund ist bestimmt darin zu suchen, daß die Krystalle des Baryumsalzes geringe Mengen Säure in isomorpher Mischung enthalten, und zwar wohl deshalb, weil man beim Umkrystallisieren die Lösung stets durch Salpetersäure schwach sauer gehalten hatte. Diese Vorsichtsmaßregel ist aber nötig, weil sich das Baryumsalz durch Erwärmen mit reinem Wasser, ja sogar allmählich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in rein wässriger Lösung unter Ausscheidung eines weißen krystallinischen Niederschlages zersetzt. Dieses Resultat vermag keineswegs einen Zweifel an der Tribasizität der Säure zu begründen.

Die Reaktionen der Phosphorduodecimolybdänsäure finden sich in der Tabelle am Schlusse der Abhandlung und stimmen vollkommen mit den Reaktionen der entsprechenden Wolframverbindung überein. Die Konstitutionsanalogie beider Verbindungen erscheint damit sicher bewiesen.

#### B. Über die Phosphorluteomolybdänsäure.

Als in der Absicht, den noch in Lösung befindlichen Anteil der Duodecisäure aus der intensiv orangefarbenen, von der Dar-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2326.



stellung des Baryumsalzes herrührenden Mutterlauge zu gewinnen, diese nach dem Ausfällen des Baryums mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit überschüssigem Chlorammonium versetzt wurde, bildete sich gegen Erwärmen nur ein geringer Niederschlag des SONNENSCHNEIDERSCHEN Salzes, während die davon abfiltrierte Lösung trotz Gegenwart überschüssigen Salmiaks intensiv gelb gefärbt blieb. Die Vermutung, daß in derselben eine zweite von der Duodecensäure verschiedene Säure vorhanden sei, bestätigte sich alsbald, als die Flüssigkeit mit festem, gepulvertem Salmiak gesättigt wurde, der sogleich eine beträchtliche orangegelbe krystallinische Ausscheidung eines in Wasser sehr leicht löslichen Ammoniumsalzes hervorbrachte, während sich die Lösung fast entfärbte.

Der einheitlich aussehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen, um den anhängenden Salmiak zu entfernen, in ganz wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtriert, und im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. So wurden dicke orangerote prismatische Krystalle erhalten, welche von der Mutterlauge getrennt und auf dem Thonteller getrocknet wurden. Mutterlauge und Waschwasser diente zur Darstellung des weiter unten beschriebenen Kaliumsalzes.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die wässrige Lösung dieses Ammonsalzes einige Tage lang ohne Veränderung; versucht man dieselbe jedoch in der Wärme zu konzentrieren, so trübt sie sich bald unter Ausscheidung eines gelben pulverigen Niederschlages, welcher aus dem SONNENSCHNEIDERSCHEN Salz besteht, jedoch ist diese Zersetzung niemals vollständig und der Niederschlag relativ unbedeutend. Die Analyse des lufttrockenen Salzes wurde folgendermaßen ausgeführt.

Zur Bestimmung des Verhältnisses beider Säureanhydride wurde genau so verfahren, wie weiter oben bei der Analyse der Duodecensäure beschrieben wurde. Das Salz verliert bei beginnender Rotglut sämtliches Wasser + Ammoniak, jedoch wurde ein Teil der Molybdänsäure durch das Ammoniak reduziert, so daß Gewichtskonstanz erst nach wiederholtem Befeuchten mit reiner konzentrierter Salpetersäure und wiederholtem gelinden Glühen zu erzielen war. Das Ammoniak wurde abdestilliert und alkalimetrisch bestimmt, und das Krystallwasser ergab sich aus dem Glühverlust minus Ammoniak.

I. 1.6828 g lufttrockenes Salz gaben gegläht 1.4870 g  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MO}_3$ , darin wurden bestimmt 0.1195 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , entsprechend 0.076451 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 1.410548 g  $\text{MO}_3$ .

II. 4.1005 g lufttrockenes Salz gaben geglüht 3.6195 g  $P_2O_5 + MO_3$ , darin wurden bestimmt 0.2952 g  $Mg_2P_2O_7$ , entsprechend 0.188857 g  $P_2O_5$  und 3.430642 g  $MO_3$ .

III. 2.0640 g lufttrockenes Salz gaben 0.0691 g  $NH_3$ .

IV. 1.3237 g lufttrockenes Salz gaben 0.0451 g  $NH_3$ .

Hieraus ergibt sich:

Aus Anal. I 1  $P_2O_5$  : 18.18  $MO_3$ ,

„ „ II 1  $P_2O_5$  : 17.905  $MO_3$ .

Berechnet für die Formel:		Gefunden:			
$3(NH_4)_2O.P_2O_5.18MO_3 + 14H_2O$		I	II	III	IV
$P_2O_5$	= 4.52 %	4.54	4.60	—	—
$MO_3$	82.49 „	83.82	83.66	—	—
$NH_3$	3.24 „	—	—	3.34	3.40
$H_2O$	9.74 „	—	—	—	—
<hr/>					
99.99 %					

Die Analysen lassen an dem Verhältnisse beider Säuren keinen Zweifel, jedoch erscheinen die Resultate der Ammoniakbestimmung infolge Anwendung zu geringer Substanzmengen und wegen ihrer teilweisen Abhängigkeit von dem richtigen Wassergehalte zur Bestimmung der Basizität nicht ausreichend. Die Analyse eines Salzes mit fixer Basis mußte diese Frage entscheiden.

Da das beschriebene Ammonsalz bei analoger Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit dem Ammonsalz der Phosphorluteowolframsäure zeigte, und das dem letzteren entsprechende Kaliumsalz bei großer Beständigkeit für die Reindarstellung günstige Löslichkeitsverhältnisse besitzt, so wurde der Versuch gemacht, das K-Salz der neuen Phosphormolybdänsäure nach bekanntem Verfahren durch wiederholtes Aussalzen mit KCl aus den Mutterlaugen des Ammonsalzes herzustellen, was in der That ohne Schwierigkeit gelang. Das nach viermaligem Aussalzen und Wiederauflösen von Ammoniak befreite, als orangegelbes Krystallpulver erhaltene K-Salz wurde nach dem Absaugen und Waschen mit eiskaltem Wasser zweimal aus ca. 80° heißer Lösung umkrystallisiert. So wurden dicke, gut ausgebildete orangerote, in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht lösliche kurzprismatische Krystalle erhalten, welche in auffallender Weise den Habitus des phosphorluteowolframsauren Kaliums aufwiesen. Das K-Salz ist weit beständiger als das Ammoniumsalz und läßt sich ohne Veränderung aus siedendem Wasser umkrystallisieren, wenn man zu langes Kochen vermeidet, was eine geringe Trübung der Lösung und schließlich auch eine Ausscheidung von Duodecimalsalz bewirken kann.



Der Fortsetzung der Untersuchung kam nun eine zufällige Beobachtung zu statten, welche die Darstellung beliebiger Quantitäten der neuen Salze erlaubt. Eine etwas freie Phosphorsäure enthaltende Lösung von Duodecisäure, welche längere Zeit gestanden hatte, und beim Eindampfen auffallender Weise die bekannten Oktaëder nicht geben wollte, erzeugte mit Salmiaklösung nur eine geringe Trübung, und das Filtrat lieferte dann mit festem Salmiak ausschliesslich das leicht lösliche Ammonsalz. Diese Beobachtung gab der Vermutung Raum, daß sich die Duodecisäure beim Stehen in wässriger Lösung in Gegenwart von etwas Phosphorsäure langsam in die neue Säure verwandele. Daher wurden sogleich etwa 200 g Duodecisäure in ganz wenig Wasser gelöst, mit der annähernd berechneten Menge syrupdicker Phosphorsäure versetzt und einige Wochen hindurch in einem verstopften Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Diese Lösung lieferte nun in der That nach drei Wochen durch Aussalzen mit KCl eine nahezu quantitative Ausbeute des neuen K-Salzes, wovon so in einer Operation 175 g rein erhalten wurden. Diese Umwandlung geht niemals sogleich nach dem Zusatze der Phosphorsäure vor sich, sondern bedarf zu ihrer Beendigung mehrerer Wochen. Nach Verlauf von acht Tagen wurde z. B. noch ein sehr beträchtlicher Niederschlag von Duodecisz erhalten, und auch nach drei Wochen war die Trübung noch recht stark, wenn auch prozentuell schon unbedeutend. In einem besonderen Versuche war erst nach Verlauf von fünf Monaten keine Trübung mehr zu beobachten.<sup>1</sup>

Zur Analyse des lufttrockenen Kaliumsalzes erwies sich die früher beschriebene Methode der Fällung der komplexen Säure mit Chinolinchlorhydrat sehr geeignet. Der gelbe flockige Niederschlag des Chinolinsalzes der neuen Säure ist in Wasser spurenweise löslich, dagegen ganz unlöslich in einer verdünnten Lösung von Chinolinchlorhydrat und läßt sich gut auswaschen und filtrieren. Derselbe wurde zur Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Trocknen und Veraschen bei möglichst niedriger Temperatur im Porzellantiegel wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und bis zu konstantem Gewicht geglüht, alsdann in einen Platintiegel übergeführt und mit kohlen-saurem Natronkali geschmolzen. Das Chlorkalium und Chinolinchlorhydrat enthaltende Filtrat wurde nach dem Eindampfen und

<sup>1</sup> Es ist möglich, daß man die Umwandlung durch Zusatz größerer Mengen Phosphorsäure beschleunigen kann.

gelinden Glühen als KCl bestimmt. So wurden folgende Resultate erhalten:

I. 2.0589 g lufttrockenes Salz gaben 1.8989 g wasserfreies, darin gefunden 0.1408 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.09008 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

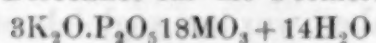
II. 2.1322 g lufttrockenes Salz gaben 1.9692 g wasserfreies darin bestimmt 0.1455 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.09308 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

III. 2.8692 g lufttrockenes Salz gaben 2.6498 g wasserfreies, darin bestimmt 0.1940 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.3970 g KCl entsprechend 0.1241 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0.2508 g  $\text{K}_2\text{O}$ .

IV. 1.6698 g lufttrockenes Salz entsprechend 1.5421 g wasserfrei gaben 0.1110 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und 0.2300 g KCl entsprechend 0.0710 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0.1453 g  $\text{K}_2\text{O}$ .

Berechnet für die Formel:

Gefunden:



I

II

III

IV

$\text{K}_2\text{O} = 9.37$

—

—

9.46

9.42

$\text{P}_2\text{O}_5$  4.705

4.75

4.73

4.68

4.61

$\text{H}_2\text{O}$  7.705

7.77

7.64

—

—

Die Tribasizität erscheint hiermit bewiesen. Die Reaktionen der neuen Salzreihe, welche vollkommen denjenigen der Phosphorluteowolframsäure korrespondieren, finden sich in der Tabelle am Schlusse. Diese 18-Phosphormolybdänsäure unterscheidet sich bezüglich der Farbe ungefähr in gleichem Grade von der 24-Phosphormolybdänsäure, wie die beiden entsprechenden Wolframverbindungen voneinander.

$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$  farblos

$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3$  hellzitrongelb

$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MO}_3$  zitrongelb

$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3$  orangerot.

Das Gleiche gilt von der Farbe der Salze, so daß der Name „Phosphorluteomolybdänsäure“ am Platze erscheint.

Die Säure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + \text{aq.}$  kann man in der Weise darstellen, daß man eine warm gesättigte Lösung des K-Salzes in wenig Wasser mit dem fünffachen Volum starken Alkohols vermischt, dem man vorher die zur Bindung des Kaliums eben ausreichende Menge Schwefelsäure zugefügt hat. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  setzt man noch das gleiche Volum Äther zu, läßt einige Zeit in einer Kältemischung stehen, filtriert und läßt die Lösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre zuerst in einer flachen Schale und schließlich in einem kleinen Becherglase über Schwefelsäure verdunsten. Bei eingetretener Grünfärbung setzt man einige Tropfen Bromwasser hinzu. Man erhält so eine Krystallisation langer, durchsichtiger, orangeroter Prismen, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen und in Wasser in jedem Verhältnis löslich scheinen, dagegen über Schwefelsäure unter Krystallwasserverlust vollkommen verwittern. Diese Eigenschaften



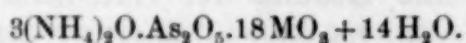
der Verbindung haben eine Analyse bisher nicht sehr ratsam erscheinen lassen, da es kaum möglich ist, die Krystalle von der Mutterlauge vollständig zu befreien. Die wässrige Lösung liefert mit KCl quantitativ das lösliche K-Salz zurück und giebt dessen sämtliche Reaktionen. Um Analysenmaterial zu erhalten, wird man die Darstellung in sehr grossem Mafsstabe durchführen müssen, was bisher noch nicht ausgeführt werden konnte. Die über Schwefelsäure verwitterten Krystalle lösen sich in Wasser unverändert unter starker Erhitzung momentan auf.

Die 18-Phosphormolybdänsäure läfst sich, wenn auch nicht ganz direkt, aus Phosphorsäure und Molybdänsäurehydrat erhalten. Von der Idee ausgehend, dafs die gelben krystallinischen Krusten, welche sich in den Flaschen abzusetzen pflegen, die zur Phosphorsäurebestimmung dienende salpetersaure Molybdänsäurelösung enthalten, möglicherweise konstitutionell verwandt mit den gelben Phosphormolybdänsäuren seien, wurde deren Verhalten gegen wässrige Phosphorsäure studiert. In einem Kochkolben wurde 1 ccm sirupdicker Phosphorsäure und 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und einige Gramm der gelben Krusten eingetragen, welche sich unter heftigem Aufwallen innerhalb einiger Sekunden zur gelben Flüssigkeit lösten. Daher wurde mit dem Eintragen fortgefahren, bis ein kleiner Teil ungelöst blieb, und dieser mit einigen Tropfen Phosphorsäure in Lösung gebracht. Die klare gelbe Flüssigkeit krystallisierte nach passender Konzentration fast bis zum letzten Tropfen in den grofsen Oktaëdern der Duodecisäure. Dieselbe ist daher das erste Produkt der Einwirkung der Phosphorsäure auf die gelbe Modifikation des Molybdänsäurehydrats. Als diese anscheinend nur noch wenig Flüssigkeit enthaltende Krystallisation mehrere Wochen stehen geblieben war, hatte sie sich vollkommen verflüssigt, und zeigte sich in eine Lösung der Luteosäure verwandelt. Diese Beobachtung gab, wie bereits mitgeteilt, die Methode zur Darstellung der Luteosäure an die Hand.

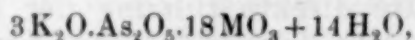
Die überaus glatte direkte Bildung der Duodecisäure aus dem gelben Molybdänsäurehydrat und ganz verdünnter Phosphorsäure legte den Gedanken nahe, die Darstellung der noch unbekannten Arsenduodecimolybdänsäure auf dem gleichen Wege zu versuchen, unter Anwendung einer verdünnten wässrigen Arsensäurelösung. Der Versuch, welcher anscheinend so verlief, wie der vorige, ergab jedoch nichts anderes, als die von PUFÄHL beschriebene 18-Arsenmolybdänsäure im Zustande grofser Reinheit. Die Beobachtungen

machen es wahrscheinlich, daß die 18-Arsenmolybdänsäure ebenfalls nicht als direktes Einwirkungsprodukt des Molybdänsäurehydrats auf Arsensäure zu betrachten ist, sondern daß auch hier die zuerst entstandene Duodecisäure sich unvergleichlich rascher, als dieses bei der Phosphorverbindung der Fall ist, in die Luteosäure umwandelt.

Für die Richtigkeit letzterer Annahme spricht der Umstand, daß es bekanntlich gelingt, die Arsenduodecimolybdänsäure in Form ihres unlöslichen Ammonsalzes zu fassen, sobald die Flüssigkeit, in der die Reaktion beider Säuren aufeinander erfolgt, Ammonsalze enthält. Versetzt man z. B. eine salpetersaure Lösung des Ammoniummolybdats mit nicht mehr Arsensäure, als der Bildung der 24-Verbindung entspricht, so erhält man langsam schon in der Kälte und schnell beim Erhitzen einen dichten gelben Niederschlag von arsenduodecimolybdänsaurem Ammon, während sich zugleich auch Luteosäure bildet, welche die überstehende Flüssigkeit gelb färbt. Allein die Neigung zur Bildung von Luteoverbindungen ist so groß, daß man durch Kochen dieses Salzes mit Königswasser Luteosäure neben Molybdänsäure und keine Duodecisäure erhält.<sup>1</sup> Versetzt man aber die salpetersaure Molybdänsäurelösung mit 1 Molekül Arsensäure auf 8—9-Molybdänsäure, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag des Duodeciszalzes, indem sich die Flüssigkeit langsam intensiv gelb färbt. Nach zweimal 24 Stunden erhält man durch festen Salmiak in dieser Lösung eine beträchtliche gelbe krystallinische Ausscheidung eines leicht löslichen Ammonsalzes, welches dem Salze der Phosphorluteomolybdänsäure zum Verwechseln ähnlich ist, und dessen sämtliche Reaktionen zeigt, jedoch sehr unbeständig und nach Analyse und direktem Vergleich mit dem gelben Ammonsalz der von PUFÄHL beschriebenen Arsenmolybdänsäure identisch ist. Es besitzt die Formel:



Durch Umsetzung mittelst KCl erhält man das entsprechende K-Salz:



<sup>1</sup> Unter analogen Umständen gelangt man nun auch zur Darstellung des arsenduodeciwolframsauren Ammoniums. Versetzt man ein Gemisch von 1 Molekül Arsensäure und 12 oder mehr Molekülen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in wässriger Lösung tropfenweise mit Salzsäure bis zum Vorwalten der letzteren, so erhält man eine klare gelbliche Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salmiak nach kurzem Aufkochen einen dicken weißen Niederschlag des obigen Salzes ausscheidet. Über diese Beobachtung wird später berichtet werden.



das sich ebenfalls mit dem K-Salz der Phosphorluteomolybdänsäure wohl verwechseln ließe; sich von diesem aber durch etwas größere Wasserlöslichkeit und weit größere Zersetzlichkeit unterscheidet. PUFÄHL erhielt aus seiner Säure ein K-Salz mit nur  $1\text{K}_2\text{O}$ , und scheint demnach ein saures Salz in Händen gehabt zu haben. Jedenfalls steht fest, daß aus seiner Säure mit überschüssigem KCl das normale Salz entsteht, selbst bei Gegenwart von ziemlich viel freier Mineralsäure.

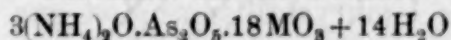
Das Ammonsalz ist in Wasser zerfließlich, in Alkohol sehr leicht löslich und nicht ganz leicht analysenrein zu erhalten. Zu diesem Zwecke löst man das rohe Salz in möglichst wenig Wasser bei  $50\text{--}60^\circ$  auf, filtriert und versetzt sofort mit gesättigter Salmiaklösung. Die nach  $\frac{1}{2}$  Stunde ausgeschiedenen prachtvoll orangefarbenen Prismen saugt man ab, wäscht einmal mit kaltem Alkohol, sodann mit einem Gemisch von Alkohol und Äther, löst den Rückstand nochmals in wenig Wasser und verdunstet im Vakuum über Schwefelsäure. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf dem Thonteller von der Mutterlauge befreit. Das Kaliumsalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich ist, behandelt man ebenso unter Anwendung von Chlorkalium und mit dem fernerem Unterschiede, daß man einmal mit Wasser und dann mit  $50\%$  igem Alkohol, schließlich mit reinem Alkohol wäscht. Man versetzt nun eine bei  $50^\circ$  gesättigte Lösung mit dem halben Volum Alkohol und kühlt auf  $-10^\circ$  ab. Sobald genug ausgeschieden ist, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Um Zersetzung der Lösungen zu vermeiden, ist rasches Arbeiten unerlässlich.

Die zur Kontrolle ausgeführten Analysen beider Salze ergaben folgende Zahlen:

#### Ammonsalz.

- I. 2.8329 g lufttrockenes Ammonsalz gaben  $0.0899\text{ g NH}_3$ .
- II. 3.5761 g lufttrockenes Ammonsalz gaben  $0.1143\text{ g NH}_3$ .

Berechnet für die Formel:



$$\text{NH}_3 = 3.164\%$$

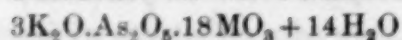
Gefunden:

I	II
3.173	3.190

#### Kaliumsalz.

- I. 1.2585 g lufttrockenes Salz gaben  $1.1620\text{ g}$  wasserfrei.
- II. 2.7733 g lufttrockenes Salz entsprechend  $2.5607\text{ g}$  wasserfreies gaben  $0.3760\text{ g KCl}$  entsprechend  $0.2376\text{ g K}_2\text{O}$ .
- III. 2.5485 g lufttrockenes Salz entsprechend  $2.3531\text{ g}$  wasserfreies gaben  $0.3442\text{ g KCl}$  entsprechend  $0.2175\text{ g K}_2\text{O}$ .

Berechnet für die Formel:

 $\text{H}_2\text{O} = 7.503$  $\text{K}_2\text{O} = (8.40 \text{ wasserh.}) 9.10 \text{ wasserfr.}$ 

Gefunden:

I

II

III

7.67

—

—

—

9.28<sup>1</sup>9.24<sup>1</sup>

Die in der am Schlusse befindlichen Tabelle zusammengestellten Reaktionen der PUFALHSchen Arsenmolybdänsäure beweisen deren Strukturanalogie mit der „Phosphorluteomolybdänsäure“ durchaus, weshalb es gerechtfertigt ist, dieselbe für die Folge als „Arsenluteomolybdänsäure“ zu bezeichnen.

#### Spaltung der Phosphorluteomolybdänsäure durch die Bikarbonate der Alkalien.

Man konnte a priori annehmen, daß sich die Analogie der Luteoverbindungen auch im Verhalten gegenüber der spaltenden Wirkung der Alkalien zeigen werde. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dieses in der That bei beiden Luteosäuren der Phosphorsäure der Fall.

Eine kalte, konzentrierte wässrige Lösung des Salzes  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_6 \cdot 18\text{MO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  wurde tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von  $\text{KHCO}_3$  versetzt. Es entwickelt sich sofort  $\text{CO}_2$  und bald scheidet die Flüssigkeit hellzitrongelbe schuppige Krystalle ab, welche, abgesehen von der gelben Farbe, durchaus den Habitus des Spaltungsproduktes der Phosphorluteowolframsäure zeigen, und wie die Analyse zeigte, auch analog zusammengesetzt sind. Da bemerkt wurde, daß die kalte wässrige Lösung dieses Salzes durch Bikarbonat rasch weiter unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung gespalten wurde, so wurde nur so lange von diesem hinzugefügt, bis die Quantität der ausgeschiedenen Krystalle etwa der Hälfte des angewandten Luteosalzes entsprach, dann abgesaugt und zunächst mit reinem Wasser, dann mit verdünntem, und schließlich mit reinem Alkohol gewaschen. Die so erhaltenen, unter dem Mikroskop durchaus einheitlichen Krystalle wurden analysiert. An ein Umkrystallisieren ist gar nicht zu denken, da sich die frisch bereitete, anfangs klare hellzitrongelbe Lösung des Salzes ziemlich schnell schon in der Kälte, momentan beim Kochen zersetzt. Die erhaltenen Zahlen stimmen, besonders in Anbetracht der Unmöglichkeit, das Salz vollkommen zu reinigen,

<sup>1</sup> Die K-Bestimmungen beziehen sich auf entwässertes Salz.



sehr befriedigend auf die erwartete Zusammensetzung. Die Phosphorsäure wurde darin in bekannter Weise und das Kalium durch Fällern mit Chinolinacetat bestimmt, da Salzsäure zersetzend wirkt.

I. 2.4535 g lufttrockenes Salz gaben 2.0745 g wasserfreies; darin bestimmt 0.1555 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.09948 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

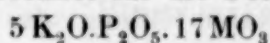
II. 4.3393 g lufttrockenes Salz gaben 3.7940 g wasserfreies; darin gefunden 0.2827 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.18086 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

III. 2.9292 g lufttrockenes Salz gaben 2.5840 g wasserfreies; darin bestimmt 0.1890 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechend 0.120915 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

IV. 1.6707 g lufttrockenes Salz entsprechend 1.4348 g wasserfreies gaben 0.3445 g KCl entsprechend 0.2177 g  $\text{K}_2\text{O}$ .

V. 2.3613 g lufttrockenes Salz entsprechend 2.0276 g wasserfreies gaben 0.4783 g KCl entsprechend 0.3023 g  $\text{K}_2\text{O}$ .

Berechnet für die Formel



$$\text{P}_2\text{O}_5 = 4.64$$

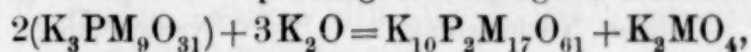
$$\text{K}_2\text{O} = 15.35$$

Gefunden

I	II	III	IV	V
4.79	4.76	4.67	—	—
—	—	—	15.17	14.91

Die Spaltung des Ammonsalzes der Luteosäure durch Ammonbikarbonat lieferte keine befriedigenden Ergebnisse. Das Salz  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17 \text{MO}_3 + \text{aqu.}$  scheidet sich zwar langsam in hellgelben Schuppen aus; es gelang aber nicht, ein Präparat zu erhalten, welches frei von Produkten weitergehender Zersetzung gewesen wäre, so daß von der Mitteilung der stark voneinander differierenden analytischen Resultate abgesehen werden kann.

Die mit dem K-Salz erhaltenen Resultate beweisen bereits genügend den Verlauf der Spaltung nach folgender Gleichung



jedenfalls wird der Versuch gemacht werden, diese Spaltung quantitativ zu verfolgen.

Zur Ausführung der in den folgenden Tabellen zusammengestellten Reaktionen wurde das Ammonsalz, und im Falle von dessen Unlöslichkeit, die freie Säure selbst in ganz konzentrierter Lösung zu überschüssiger konzentrierter Metallsalzlösung hinzugefügt. Die organischen Basen wurden dagegen etwa 1—5%ig in schwach salzsaurer Lösung angewendet.

Tabelle I.

**Verhalten der Duodecisauren gegen einige Salzlösungen von Metallen  
und organischen Basen.**

Reagentien	$3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.24\text{MO}_3 + \text{aq.}$	$3\text{H}_2\text{O.P}_2\text{O}_5.24\text{WO}_3 + \text{aq.}$
NaCl	Keine Fällung; Na-Salz sehr leicht löslich	Keine Fällung; Na-Salz leicht löslich, wird aber durch NaCl leicht ausgesalzen
KCl	Gelber pulveriger, sehr schwerlöslicher Niederschlag	Weißer pulveriger, fast unlöslicher Niederschlag
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Gelber pulveriger, unlöslicher Niederschlag	Weißer pulveriger, ganz unlöslicher Niederschlag
$\text{BaCl}_2$	Keine Fällung; das Ba-Salz ist leicht löslich, wird aber durch $\text{BaCl}_2$ ausgesalzen	Keine Fällung; das in kaltem Wasser ziemlich, in heißem leichtlösliche Ba-Salz wird durch $\text{BaCl}_2$ ausgesalzen
$\text{AgNO}_3$	Gelber pulveriger, wenig löslicher Niederschlag	Weißer pulveriger, fast unlöslicher Niederschlag
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $\text{CdSO}_4, \text{ZnSO}_4$ $\text{CuSO}_4, \text{HgCl}_2$ $\text{NiSO}_4, \text{CoSO}_4$	{ Keine Fällung, da die entsprechenden Salze in Wasser leicht löslich sind	{ Keine Fällung; die entsprechenden Salze sind in Wasser leichtlöslich
Methylamin	Gelber pulveriger, unlöslicher Niederschlag; gleicht dem Ammonsalz	Weißer pulveriger, unlöslicher Niederschlag; gleicht dem Ammonsalz
Dimethylamin	Gelber pulveriger, fast unlöslicher Niederschlag	Weißer pulveriger, unlöslicher Niederschlag
Pyridin	Gelber flockiger, fast unlöslicher Niederschlag	Weißer, wie Chlorsilber aussehender Niederschlag
Chinolin	Gelber flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag	Weißer flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag
Anilin	In verdünnter Lösung keine Fällung, in konz. gelbe rasch krystallinisch erstarrende Öltröpfchen, die durch Reduktion schnell blau werden	Anfangs öliger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, in der Kälte fast unlöslich, in siedendem Wasser ziemlich leicht ohne Veränderung löslich
Paratoluidin	Wie bei Anilin	Wie bei Anilin
$\beta$ -Naphthylamin	Anfangs öliger, rasch krystallinisch und dann fast unlöslich werdender gelber Niederschlag	Anfangs öliger, rasch krystallinisch und dann unlöslich werdender rötlichweißer Niederschlag



Tabelle II.

**Verhalten der Luteosäuren gegen einige Salzlösungen von Metallen  
und organischen Basen.**

Reagentien	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + \text{aq.}$ $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + \text{aq.}$ Reaktionen beider Säuren unter sich gleich.	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq.}$ $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq.}$ Reaktionen beider Säuren sind gleich.
NaCl	Keine Fällung; Na-Salze in Wasser leichtlöslich	Keine Fällung; Na-Salze in Wasser leichtlöslich
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Keine Fällung; $\text{NH}_4$ -Salze in Wasser sehr löslich, werden aber durch $\text{NH}_4\text{Cl}$ leicht ausgesalzen	Keine Fällung; $\text{NH}_4$ -Salze in Wasser sehr löslich, werden aber durch $\text{NH}_4\text{Cl}$ sehr leicht ausgesalzen
KCl	Keine Fällung; K-Salz der Phosphorverbindung etwas schwerlöslicher als dasjenige der Arsenverbindung. Beide werden durch KCl leicht ausgesalzen	Keine Fällung; K-Salz der Phosphorverbindung auch hier etwas schwerlöslicher als das der Arsenverbindung. Durch KCl werden beide leicht ausgesalzen
$\text{BaCl}_2$	Keine Fällung; Ba-Salze in Wasser sehr löslich	Keine Fällung in verdünnter Lösung; in konz. Schuppen der in kaltem Wasser nicht ganz leichtlöslichen Ba Salze
$\text{ZnSO}_4, \text{CdSO}_4$	Keine Fällung; Salze in Wasser leichtlöslich	Keine Fällung; Cd- und Zn-Salze in Wasser leichtlöslich
$\text{CuSO}_4, \text{HgCl}_2$	Keine Fällung; Salze in Wasser leichtlöslich	Keine Fällung; Cu- und Hg-Salze in Wasser leichtlöslich
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Keine Fällung; Pb-Salze leichtlöslich, zersetzen sich bald unter Ausscheidung weißer Pulver	Keine Fällung; Pb-Salze leichtlöslich, zersetzen sich nicht
$\text{AgNO}_3$	Gelber flockiger Niederschlag, in reinem Wasser löslich, unlöslich dagegen selbst in einer ziemlich verdünnten $\text{AgNO}_3$ -Lösung	Kein Niederschlag; Silbersalze sind in Wasser leichter löslich, wie die entsprechenden Molybdänverbindungen
$\text{HgNO}_3$	Gelber pulveriger, in kaltem Wasser kaum, in heißem deutlich lösl. Niederschlag	Hellgelber krystallinischer Niederschlag; in heißem Wasser ziemlich löslich
$\text{TiSO}_4$	Dunkelgelber krystallinischer Niederschlag, in heißem Wasser deutlich löslich	Hellgelber krystallinischer, in heißem Wasser etwas löslicher Niederschlag
$\text{SnCl}_2$	Keine Fällung; Blaufärbung durch Reduktion	Keine Veränderung

Reagentien	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + \text{aq.}$ $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MO}_3 + \text{aq.}$ Reaktionen beider Säuren unter sich gleich.	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq.}$ $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq.}$ Reaktionen beider Säuren sind gleich.
$\text{SbCl}_3$	Keine Fällung; Blaufärbung durch Reduktion	Keine Veränderung
$\text{SnCl}_4$	Keine Fällung; keine Ver- änderung	Keine Veränderung
Methylamin	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Dimethylamin	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Pyridin	Gelber flockiger Niederschlag; in viel siedendem Wasser etwas löslich	Gelblichweißer Niederschlag; in sehr viel siedendem Wasser löslich
Chinolin	Gelber flockiger, in kaltem wie in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag	Gelblichweißer flockiger, in kaltem u. siedendem Wasser ganz unlöslicher Nieder- schlag
Anilin	Aus ziemlich konz. Lösung gelbe Öltröpfchen, die sich rasch in Schuppen verwand- eln und sich in der er- hitzten Flüssigkeit erst lösen und dann rasch unter in- tensiver Blaufärbung infolge von Reduktion der Molyb- dänsäure sich zersetzen	Gelblichweißer Niederschlag; löst sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisiert während des Erkaltens un- verändert wieder aus
Paratoluidin	Wie bei Anilin. Der Nieder- schlag färbt sich jedoch weniger schnell blau und ist etwas weniger löslich	Gelblichweiße Öltröpfchen, die sich beim Erhitzen auf- lösen und während des Er- kaltens in Gestalt feiner Nadeln wieder auskrystalli- sieren
$\beta$ -Naphtylamin	Gelber öliger Niederschlag, der sich beim Erhitzen schnell in unlösliches Krystallpulver verwandelt	Hellgelber öliger, schnell in unlösliches Pulver über- gehender Niederschlag

Aachen, im Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1894.



## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Über Adsorption**, von G. C. SCHMIDT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 56—64.)

Das Verhältnis der von Kohle aus einer Lösung adsorbierten Menge eines Stoffes zu der Konzentration dieses in der überstehenden Flüssigkeit ist nicht konstant, so daß das HENRYSche Gesetz, welches auch für die Adsorption von Gasen durch feste Körper annähernd gilt, für gelöste Körper nicht zutrifft. Dagegen gilt das HENRYSche Gesetz bei der Verteilung eines Stoffes zwischen einem festen und einem flüssigen Lösungsmittel, wie zwischen Wasser und Kieselsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist. *Hofmann.*

**Versuche über die Beziehungen von Druck, Volum und Temperatur verdünnter Gase**, von E. C. C. BALY und WILLIAM RAMSAY. (*Phil. Mag.* [5] 38, 301—327.)

**Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten**, von V. ROTHMUND. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 1—32.)

Die benutzte Methode gründet sich auf den zuerst von LIPPMANN (*Ann. Chim. Phys.* [5] 5, 494) festgestellten Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung des Quecksilbers in einem Elektrolyten und seiner Oberflächenspannung. Diese letztere erreicht ihr Maximum, wenn das Quecksilber keine elektrische Ladung besitzt. Es ist daher die elektromotorische Kraft, bei deren Einschaltung die Oberflächenspannung ihr Maximum erreicht, mit umgekehrten Zeichen gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft des Quecksilbers mit dem Elektrolyten, oder gleich dem Potentialunterschied zwischen diesen. Die so ausgeführte Messung der Potentialdifferenzen des Quecksilbers und der Amalgame des Pb, Bi, Cu, Zn liefert in ihren numerischen Resultaten den Beweis, daß die elektromotorische Kraft einer Kette, z. B. Bleiamalgam-Schwefelsäure (mit Bleisulfat gesättigt), Schwefelsäure (mit Merkurosulfat gesättigt)-Quecksilber, sich im wesentlichen aus den Potentialdifferenzen zwischen Metall und Flüssigkeit zusammensetzt. Denn nach obiger Methode wurden die Werte: Bleiamalgam-Schwefelsäure = 0.008 Volt; Quecksilber-Schwefelsäure = 0.926 Volt gefunden, woraus sich eine elektromotorische Kraft des Systems = 0.918 Volt berechnet, während 0.923 Volt direkt gemessen wurden. Die Amalgame des Sn, Cd, Tl zeigten unbedeutende Abweichungen, die sich auf Konzentrationsänderungen des Amalgams infolge des Angriffes durch die Säure zurückführen ließen. Bei Quecksilber in Lösungen seiner komplexen Salze scheint der Übergang der Hg-Ionen vom zweiwertigen in den einwertigen Zustand Abweichungen hervorzubringen. In diesen Fällen ist auch der absolute Wert der Oberflächenspannung beim Maximum bedeutend kleiner als in den übrigen, so daß der Eintritt des Maximums nur dann zur Bestimmung der Potentialdifferenz zu verwenden ist, wenn die Oberflächenspannung in diesem Punkt den als „normal“ bezeichneten Wert erreicht, wie z. B. bei Salzsäure. *Hofmann.*

**Thermoelektrische Größen für Antimon-Wismutlegierungen**, von C. C. HUTCHINS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 226—230.)

**Periodenwechsel elektrischer Wellen in Eisendrähten**, von JOHN TROWBRIDGE. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 307—310.)

**Wellenlängen für Elektrizität in Eisendrähten**, von CHARLES E. ST. JOHN. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 311—325.)

**Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation**, von S. TANATAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 117—123; *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 255—263.)

**Über die Gefrierpunkte isomorpher Mischungen**, von FELICE GARELLI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 263.)

Wenn in einer Lösung im Momente der Erstarrung sich nicht das reine Lösungsmittel abscheidet, sondern zusammen mit der gelösten Substanz kristallisiert, mit ihr also eine feste Lösung bildet, so muß nach VAN'T HOFF immer eine geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes resultieren, als sie das RAOULTSche Gesetz erfordert. Nach den Resultaten der Untersuchung von GARELLI genügt jedoch die VAN'T HOFFSche Theorie nicht zur Erklärung des Verhaltens isomorpher Mischungen; hier ist vielmehr, wie schon KÜSTER fand (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 508; 13, 446), und nun durch die ausgedehnteren Versuche des Verf. bestätigt wird, der Schmelzpunkt eine Funktion des Schmelzpunktes der beiden Komponenten und der quantitativen Zusammensetzung der Mischung.

Sertorius.

**Über die Volumveränderungen von Flüssigkeitsgemengen im Verhältnis zum kryoskopischen Verhalten**, von E. PATERNÒ und CL. MONTMARTINI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 179.)

Eine frühere Arbeit, „Über die Verwendung des Benzols bei kryoskopischen Untersuchungen“ (*Gazz. chim.* 19, 640), hatte einen der beiden Verfasser schon zu der, auch von anderen ausgesprochenen Ansicht gedrängt, daß die Moleküle fester und flüssiger Körper nicht isoliert und gleichmäßig räumlich angeordnet seien, wie bei den gasförmigen Körpern, sondern daß sie zu mehr oder minder komplizierten Gruppen vereinigt seien, und daß bei der Auflösung der Verband dieser Gruppen zerstört werde, daß jedoch die Fähigkeit, solche Molekülkomplexe zu lösen, den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem Grade zukomme. Bei der Zerstörung der Komplexe spielen Temperatur und Konzentration eine Rolle, doch geht aus den Untersuchungen RAOULTS (*Lieb. Ann.* 21, 217) über das Verhalten des Alkohols im Wasser, und denen BECKMANNS und PATERNÒS über sein Verhalten im Benzol hervor, daß der Einfluß der Konzentration mit der Natur der Substanzen wechselt. Nach GUYE und RAMSAY sind in den Alkoholen, im Phenol und in der Essigsäure Molekülkomplexe anzunehmen, und zu der gleichen Annahme zwingt das kryoskopische Verhalten dieser Körper. Bezüglich der im Komplex anzunehmenden Zahl der Moleküle ist das Resultat der Untersuchung der Verf. ein anderes. So müssen sie im Äthylalkohol weit mehr als 6 Moleküle annehmen, während RAMSAY und SHIELDS 2.74 berechneten, ein Beweis, daß bis jetzt keine Anhaltspunkte gefunden waren, welche ein sicheres Urteil über die Zahl der zu einer Gruppe vereinigten Moleküle gestatteten. Verf. hofften nun zu weiterer Erkenntnis zu kommen durch Beobachtung der thermischen Erscheinungen und der Volumveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten oder beim Lösen fester Körper in Flüssigkeiten, wobei zur Lösung des Verbandes der zu Gruppen vereinigten Moleküle Wärme absorbiert werden und zugleich eine Volumvergrößerung, d. h. eine Verminderung des spez. Gewichtes stattfinden müsse. Zunächst wurden die



Volumveränderungen der Mischung des Benzols mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Caprylalkohol, Hexylalkohol, Benzylalkohol, Diisoäthylisopropylalkohol, Essigsäure, Isobuttersäure und Anethol untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung widersprechen jedoch zum Teil der gemachten Annahme, indem Benzol mit Benzylalkohol, Diisoäthylisopropylalkohol und Isobuttersäure eine Volumverminderung zeigen, obwohl diese Substanzen sich kryoskopisch so verhalten, als seien sie aus Molekülkomplexen zusammengesetzt. Wo eine Volumzunahme stattfand, beobachteten Verf., daß dieselbe mit der Menge der dem Benzol zugesetzten Flüssigkeit wuchs. Das Maximum dieser Zunahme soll festgestellt werden. *Sertorius.*

**Das Paraxylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen,**

VON E. PATERNÒ UND CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 197.)

Um ihre Untersuchungen bei 0° ausführen zu können, wollten Verf. das Benzol durch *p*-Xylol ersetzen und prüften deshalb in einer großen Reihe von Versuchen das Verhalten verschiedener Substanzen gegen dieses Lösungsmittel. Es erwies sich als sehr wohl brauchbar: Kohlenwasserstoffe, Äther, Anhydride und im allgemeinen neutrale Körper verhalten sich normal, ebenso die Alkaloide, die Säuren geben eine Erniedrigung, welche nur halb so groß ist als sie normal sein sollte, die Alkohole geben in verdünnter Lösung eine ungefähr normale Erniedrigung, die aber rasch geringer wird bei Zunahme der Konzentration. Die Phenole zeigen ungefähr das gleiche Verhalten wie die Alkohole, aber nicht so deutlich. Nur Thiophen und Pyrrol verhalten sich anders, nämlich normal, während sie im Benzol anormal sind. *Sertorius.*

**Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche mit dem Lösungsmittel ähnliche Zusammensetzung haben,**

VON F. GARELLI UND CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 229.)

**Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte,**

VON H. C. JONES. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 392—395.)

**Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze,**

VON F. W. KÜSTER (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 86—88.)

**Die Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen,**

VON S. TANATAR, J. CHOINA, D. KOZIREFF. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 124—125.)

**Über das Verhalten von Borax, Karbonaten und mehrwertigen Alkoholen, sowie über die Zusammensetzung des Borax,**

VON LYMAN F. KEBLER. (*Journ. Frankl. Inst.* 138, 236—239.)

Glycerin und andere mehrwertige Alkohole wirken als Katalyt auf Borax (Karbonate) unter Bildung von Metaborat und Borsäure, z. B.:  

$$2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaBO}_2.$$
 *Moraht.*

**Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und osmotischem Druck von Lösungen,**

VON B. MOORE. (*Phil. Mag.* [5] 38, 279—285.)

**Die Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekeln,**

VON W. RAMSAY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 106—116 u. *Proc. Roy. Soc.* 1894.)

**Über die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen,**

VON F. KOHLRAUSCH UND W. HALLWACHS. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 14—42.)

**Über die Variabilität der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 32°,**

VON A. BARTOLI UND E. STRACCIATI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 145.)

Die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volumen, von A. BARTOLI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 152.)

Die Siedepunkte verdünnter Lösungen von Wasser in Alkohol und in Äther, von C. E. LINEBARGER. (*Chem. News* 70, 52—53.)

Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen, von M. TOEPLER. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 343—378.)

Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von VAN DER WAALS und das Gesetz des Siedepunktes, von E. RIECKE. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 379—391.)

Über die innere Reibung des Nickels, von M. CANTONE. (*Atti Acad. Linc.* [1894] 3, 122.)

Über die Löslichkeit verschiedener Körper in organischen Lösungsmitteln, von WIL. TIMOFEJEW. (*Dissertat., Charkow* 1894, S. 1—178, nebst 8 Tafeln.)

Ein kurzes Referat über diese Arbeit ist schon in dieser *Zeitschr.* 6, 328 auf Grund der vorläufigen Mitteilungen des Verfs. in Moskau gegeben worden; nunmehr liegt die ausführliche Beschreibung der Versuche und Resultate vor. Von den mit sehr großer Sorgfalt an etwa fünfzig verschiedenen Objekten durchgeführten Messungen seien nur einige mitgeteilt; die Formulierung der Löslichkeitsresultate ist mit Hilfe der von IW. SCHRÖDER (*Zeitschr. phys. Chem.* 11, 449) entwickelten Gleichung vollzogen, d. h.:

$$\log s = -[a + b(1-s)][t_0 - t_n].$$

Hierin bedeutet:  $s$  die Löslichkeit, ausgedrückt durch das Verhältnis zwischen der Molekühlzahl des gelösten Körpers und der Gesamtzahl der die Lösung bildenden Molekeln;  $t_0$  = Schmelztemperatur;  $t_n$  = Versuchstemperatur;  $a$  und  $b$  sind besondere Koeffizienten. Es wurden für die Löslichkeit des Quecksilberchlorids folgende Gleichungen gefunden:

$$\text{in Methylalkohol: } \log s = -[0.0172494 - 0.0098993(1-s)][t_0 - t],$$

$$\text{in Äthylalkohol: } \log s = -[0.01757 - 0.00752(1-s)][t_0 - t],$$

$$\text{in Propylalkohol: } \log s = -[0.01562 - 0.004854(1-s)][t_0 - t].$$

Für Quecksilberbromid:

$$\text{in Methylalkohol: } \log s = -[0.03678 - 0.02434(1-s)][t_0 - t],$$

$$\text{in Äthylalkohol: } \log s = -[0.030619 - 0.015437(1-s)][t_0 - t].$$

Auf die interessanten Betrachtungen, welche der Verf. an die Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen organischen Säuren anschließt, sei hingewiesen. Walden.

Die genauen Wellenlängen der Banden des ultraroten Kohlensäure- und Wasserspektrums, von F. PASCHEN. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 334—336.)

Über die Dispersion des Steinsalzes in Ultrarot, von F. PASCHEN. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 337—342.)

Über die Brechungsexponenten von wässerigen Kadmiumsalzlösungen, von R. DE MUYNCK. (*Ann. Phys. Chem.* 53, 559—563.)

Ermittelung der spezifischen Drehung nach der Methode von KANONNIKOW, von A. PANORMOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 193—197.)

KANONNIKOW hat früher gefunden, daß das Verhältnis zwischen den Differenzen der Drehungswinkel der Polarisationssebene und den Differenzen der Winkel für das Minimum der Ablenkung eine Konstante  $A$  darstellt:



$\frac{\alpha - \alpha'}{\varphi - \varphi'} = A = \text{Const.}$ , hieraus entsteht mittels Differenzierung  $\frac{d\alpha}{d\varphi} = A$ , mittels Integrierung:  $\alpha = A\varphi + B$ . Darauf basiert eine vereinfachte Methode der Ermittlung der spezifischen Drehung, wobei die Natur des Lösungsmittels und die Konzentration eliminiert werden. Verf. weist auf eine vereinfachte Ermittlung von  $A$  hin: es ist nämlich  $A = \frac{\alpha}{\varphi - \varphi'}$ , wo  $\alpha$  und  $\varphi$  die gewöhnliche Bedeutung haben, während  $\varphi' = \text{Minimum der Ablenkung für das Lösungsmittel}$  ist. Nach KANONNIKOW ist  $\frac{B}{A} = \text{Const.} = 23.59$  bei ein und demselben Lösungsmittel für alle optisch aktiven Substanzen. PANORMOW weist nach, daß dieses theoretisch gefordert wird, indem  $\varphi' = -\frac{B}{A} = \text{Minimum der Ablenkung für das Lösungsmittel}$  sich ergibt. Walden.

## Anorganische Chemie.

**Ein vermutlich neues gasförmiges Element in der Atmosphäre.** (*Chem. News* 70, 87—88.)

Anschließend an seine Beobachtung über die anormale Dichte des atmosphärischen Stickstoffes (*Diese Zeitschr.* 7, 282 R.) behandelte LORD RAYLEIGH ein Gemenge von Luft und Sauerstoff mit dem elektrischen Funken. Nach Absorption der Reaktionsprodukte durch Ätzkali hinterblieb ein Gas von der Dichte 18.9—20. RAMSAY erhielt das gleiche Gas, indem er den Stickstoff der Atmosphäre über erhitztes Magnesium leitete, wodurch derselbe unter Nitridbildung absorbiert ward. Das neue Gas bildet 1 % der Atmosphäre und besitzt ein charakteristisches Spektrum. Nach DEWARS Vermutung ist es eine allotrope Form des Stickstoffes, wie Ozon eine solche des Sauerstoffes. Moraht.

**Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft,** von E. SCHÖNE. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 206—208.)  
Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 103 R.

**Zur Konstitution hydratisierter Verbindungen,** von KOSMANN. (*Chem. Ztg.* 18, 1092.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 279 und 280 R.

**Darstellung der Trihydrate des Chlor- und Bromlithiums,** von A. BORO-RODSKY. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 209—216.)

Ausführliche Mitteilung über die bereits früher beschriebenen Körper, vergl. *Diese Zeitschr.* 6, 334 R. Walden.

**Über Natriumpyrophosphate,** von T. SALZER. (*Arch. Pharm.* 232, 365—375.)

Zur Darstellung von Trinatriumpyrophosphat,  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , werden 10 g krystallisiertes saures und 13.5 g neutrales Natriumpyrophosphat mit 50 g Wasser in Lösung gebracht, auf vollem Dampfbade eingengt und die in der Hitze ausgeschiedenen Krystallkrusten zwischen Fließpapier getrocknet. Dieses Salz ist klein krystallin, in wenig mehr als der dreifachen Menge kaltem Wasser löslich; die Lösung reagiert gegen Lakmus neutral. Bei 170—190° verliert es 6.6—6.9 % seines Gewichtes, bei 300° weitere 3.4 %. Mit  $\text{AgNO}_3$  wird  $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$  gefällt. Wird bei der Darstellung ein kleiner Überschuß von saurem Salze genommen und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so scheiden sich

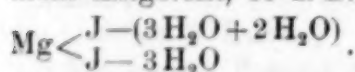
wasserreiche verwitternde Prismen von neutraler Reaktion aus, die wohl  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$  darstellen. Ferner weist Verf. nach, daß das FLEITMANN-HENNEBERGSche Natronsalz (*Ann. Pharm. Chem.* 65),  $\text{Na}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ , der Ausgangspunkt für deren tetraphosphorsaure Salze, nicht identisch mit UELSMANN'S Salz und wahrscheinlich nur letzteres eine einheitliche Verbindung ist. Hofmann.

**Über die Flüchtigkeit von Borax**, von S. WALDBOTT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 410.)

**Über die Flüchtigkeit von Natriumfluorid**, von S. WALDBOTT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 418).

**Über die Dekahydrate von Magnesiumbromid und -jodid**, von J. PANFILOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 234—239.)

Ausführliche Mitteilung über die schon in *Dieser Zeitschr.* 6, 335 referierten Verbindungen. Dasselbst werden für die verschiedenen Hydrate Formeln mitgeteilt, so z. B. wird das Salz  $\text{MgJ}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  folgendermaßen formuliert:



Walden.

**Über Magnesiumnitrit**, von L. SPIEGEL. (*Chem. Ztg.* 18, 1423.)

Es wurde die von LANG gefundene Formel  $\text{MgON}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bestätigt. In verdünnter Lösung tritt selbst beim Kochen keine Zersetzung ein, in konzentrierter dagegen schon in der Kälte.

Piloty.

**Über den Wassergehalt von Calciumbromid und -jodid**, von CH. O. CURTMAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 621.)

**Über die Löslichkeit von wasserfreiem Gyps**, von A. POTILITZIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 170—179.)

In Arbeiten, die der Verf. 1892—1893 durchgeführt und in russischen Journalen veröffentlicht hatte, war von ihm darauf hingewiesen worden, daß die eigenartigen Resultate, welche MARIIGNAC und RAUPENSTRAUCH an den Lösungen des bei verschiedenen Temperaturen entwässerten Gypses beobachtet hatten, sich erklären lassen durch die Eigenart des in solchen wässrigen Lösungen vorliegenden Halbhydrates des Calciumsulfates:  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Verf. hat nun weitere Versuche durchgeführt, um namentlich die Art und Dauer der Entwässerung in ihren Beeinflussungen auf die Natur des wasserfreien Gypses klar zu legen. Die wesentlichsten Ergebnisse sind die folgenden: Das wasserfreie Calciumsulfat existiert in zwei Modifikationen, die sich dadurch charakterisieren, daß die eine, die  $\alpha$ -Modifikation, leicht Wasser aufnimmt, das Bihydrat liefert und mit Wasser erhärtet, die andere dagegen, die  $\beta$ -Modifikation, sich schwer mit Wasser verbindet und nicht zu erhärten vermag. Bei voller Entwässerung des Gypses bei Temperaturen von  $96-350^\circ$  entstehen beide Modifikationen gleichzeitig, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen, und zwar je niedriger die Temperatur der Entwässerung und die Dauer des Erwärmens sind, um so weniger entsteht von der  $\beta$ -Modifikation. Umgekehrt liefert gesteigerte Temperatur und größere Erwärmungsdauer eine größere Ausbeute an der mit Wasser nur schwer sich verbindenden  $\beta$ -Modifikation, wobei zugleich ein Übergang in die krystallinische Form stattfindet. Beim Lösen eines derart erhaltenen Gemisches beider Modifikationen geht während der ersten Periode die  $\alpha$ -Modifikation über in das Halbhydrat, dagegen bleibt die  $\beta$ -Modifikation wasserfrei — seinerseits geht das Halbhydrat nun in Lösung; parallel damit vollzieht sich die Umwandlung sowohl des gelösten, sowie des noch nicht ge-



lösten Halbhydrates in das Bihydrat, während die  $\beta$ -Modifikation sich in die  $\alpha$ -Modifikation und von dieser in das Halbhydrat umwandelt. Wenn die Menge des genommenen wasserfreien Salzes gering, also auch die Menge des gelösten Halbhydrates gering ist, so kann das zwischen festem und gelöstem Salz sich einstellende Gleichgewicht sehr lange Zeit anhalten; jedoch mit Vermehrung der Konzentration der Lösung wächst auch die Menge des in das Bihydrat übergehenden Halbhydrates, wobei das schwerlösliche Bihydrat sich auszuscheiden beginnt.

Walden.

**Über die Ursachen und Bedingungen für das Erhärten von Gyps,** von A. POTILITZIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 221—229.)

Nach einer kritischen Durchsicht der bisher oft einander widersprechenden Erklärungen des Erhärtens von Gyps geht der Verf. über zur Darlegung und experimentellen Begründung seiner eigenen Ansichten. Denselben werden zu Grunde gelegt die folgenden schon früher ermittelten Thatsachen: 1. Beim Brennen des Gypses bei Temperaturen zwischen  $96^{\circ}$  bis  $350\text{--}400^{\circ}$  vollzieht sich nicht allein seine Entwässerung, sondern gleichzeitig eine Umwandlung des wasserfreien Sulfates in zwei Modifikationen:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation, welche gleichzeitig und in wechselnden Mengen sich bilden (vergl. obige Arbeit des Verf. über die Löslichkeit des wasserfreien Gypses). 2. Die Löslichkeit des Halbhydrates des Calciumsulfates ist bedeutend größer, als die des Bihydrates, und seine konzentrierten Lösungen sind beim Erwärmen sehr unbeständig. 3. Die Entwässerung des Gypses beim Brennen wird von einer Veränderung seines spezifischen Gewichtes begleitet — im allgemeinen vergrößert sich das spezifische Gewicht mit einer Steigerung der Temperatur beim Brennen und mit der Zunahme der Quantität der  $\beta$ -Modifikation. Beim Übergang des wasserfreien Sulfates in das Halbhydrat und des letzteren in das Bihydrat findet eine Änderung des spezifischen Gewichtes und damit des spezifischen Volums dieser Körper statt.

#### Wasserfreies Calciumsulfat.

Temperatur der Entwässerung	Dauer derselben	Spez. Gew. bei $18\text{--}20^{\circ}$ , im Mittel	Spez. Volumina
$96^{\circ}$	mehr als 100 Stunden	2.568	52.91
$130^{\circ}$	etwa 30 Stunden	2.524	53.96
$160^{\circ}$	weniger als 10 Stunden	2.480	54.4
$300^{\circ}$	$24\frac{1}{2}$ Stunden	2.928	46.4
$350^{\circ}$	$26\frac{1}{2}$ Stunden	2.987	45.5
Halbhydrat: spez. Gew. bei $20^{\circ}$	—	im Mittel 2.700,	spez. Vol. 53.7,
Bihydrat: „ „ „ ca. $21^{\circ}$	—	„ „ 2.241, „ „	74.13.

Hiernach besteht nun der Mechanismus des Erhärtens in folgendem:

1. Beim Vermischen des wasserfreien Gypses mit dem zum Löschen genommenen Wasser geht zuerst die  $\alpha$ -Modifikation über in das Halbhydrat, von welchem ein Teil sofort sich löst und eine gesättigte Lösung liefert, wobei sich eine kleine Quantität von Wärme entwickelt; die  $\beta$ -Modifikation bleibt wasserfrei.

2. Nunmehr tritt zum gelösten (und teils festen) Halbhydrat stufenweise eine weitere Wassermenge hinzu, es geht in das Bihydrat über, wobei eine weitere Wärmeausscheidung und eine Temperaturerhöhung der Masse stattfindet: Dieser Vorgang vollzieht sich schnell und dabei scheidet sich das schwerlösliche Bihydrat in Form kleiner, verworrener Krystalle aus (erste Periode des Lösens);

an Stelle des ausgeschiedenen Bihydrates tritt in die Lösung eine neue Menge des Halbhhydrates, das in der ersten Periode noch nicht in das Bihydrat umgewandelt und aus der  $\beta$ -Modifikation entstanden war, infolgedessen tritt bald wieder Krystallisation des Bihydrates ein etc., so lange überhaupt noch Wasser und die  $\beta$ -Modifikation vorhanden sind. Die sich schnell ausscheidenden Krystalle des Bihydrates setzen sich ab um und zwischen den Körnchen des Halbhhydrates und der  $\beta$ -Modifikation, dieselben umhüllend und ihre Zwischenräume ausfüllend, wodurch eine Bindung derselben stattfindet. Die in der erstarrenden Masse zerstreuten Fragmente des Halbhhydrates und der  $\beta$ -Modifikation — beide mit hohem spezifischen Gewicht und geringem spezifischen Volum, vergrößern sich in ihrem Volum, indem auch sie allmählich übergehen in das Bihydrat; dadurch werden die anfangs von der Flüssigkeit eingenommenen Zwischenräume noch mehr vermindert, die Krystalle werden gegenseitig einen Druck auf einander ausüben und die Masse wird noch mehr erhärten. Hieraus ergibt sich eine einfache Deutung des Verhaltens von zu wenig gebranntem, wie todtgebranntem Gyps und es ist nunmehr möglich, einen Gyps von genau bestimmten Eigenschaften, d. h. mit genau gegebenem Verhältnis der Mengen beider Modifikationen, zu erhalten und diese Eigenschaften exakt zu formulieren. *Walden.*

**Ein neues Element?** von K. J. BAYER. (*Chem. Ztg.* 18, 671.)

Im französischen Bauxit glaubt Verf. ein neues Element gefunden zu haben auf Grund einiger qualitativer Versuche. *Piloty.*

**Untersuchung der Chloride des Zirkoniums,** von F. P. VENABLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 469.)

Die bisherigen Versuche,  $ZrCl_4$  darzustellen, führten stets zu Oxychloriden. Dem Verf. scheint es gelungen zu sein, durch Trocknen des Chlorides im HCl-Strom ein Chlorid von der Zusammensetzung  $ZrCl_4$  zu erhalten. Dieses Präparat, befreit von Silicium, erscheint dem Verf. ein geeignetes Material, um das bisher angenommene Atomgewicht des Zr zu revidieren. *Piloty.*

**Trennung des Zirkoniums mit Hilfe von Schwefelsäure,** von CH. BASKERVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 475.)

Ebenso wie Titan läßt sich durch Kochen mit  $H_2SO_4$  das Zirkonium als ein Niederschlag von angenehmen analytischen Eigenschaften quantitativ fällen, welche Methode der Abscheidung sich als sehr brauchbar zur Trennung des genannten Metalles von Fe und Al erwies. *Piloty.*

**Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kaliumammonium und Natriumammonium,** von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* 119, 557—559.)

Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak scheidet sich eine stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit aus, die beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks zu feinen weißen Nadeln erstarrt. Diese haben die Zusammensetzung  $PH_2K$  und werden vom Verf. als ein dem Kaliumammonium analoges Kaliumphosphonium angesprochen. — Die entsprechende Natriumverbindung konnte nicht rein erhalten werden, da bei  $0^\circ$  immer etwas flüssiges Ammoniak beigemischt blieb und die Krystallisation verhinderte, bei höheren Temperaturen aber nach der Gleichung  $3PH_2R = 2PH_3 + PR_3$  Zersetzung eintrat. Stickoxydul, das mit Natriumammonium (*Diese Zeitschr.* 6, 422) stickstoffwasserstoffsäures Natrium liefert, wirkt auf diese Verbindungen nur oxydierend und entwickelt eine äquivalente Menge Stickstoff. *Rosenheim.*



**Die Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid**, von J. C. CAIN. (*Chem. News* 70, 80—81.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid entsteht neben Salzsäure, Jod und Jodmonochlorid roter Phosphor und fester Phosphorwasserstoff.  
Moraht.

**Der jetzige Stand der Forschung bei hohen Temperaturen**, von CARL BARUS. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 332—337.)

**Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur**, von F. EMICH. (*Monatsh. Chem.* 15, 375—390.)

Das zu oxydierende Metall, aus Oxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten, wurde wiederholt zerkleinert und wiederholt in der Wärme mit Stickoxyd behandelt, so daß im Gegensatz zu SABATIER und SENDERENS (*Compt. rend.* 114, 1429) die Endprodukte der Reaktion erhalten wurden. Die Oxydation verläuft mit Stickoxyd weit langsamer als mit Sauerstoff, liefert aber dieselben schließlichen Produkte, nur Cu giebt im NO-Strom  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Pb giebt  $\text{PbO}$ , auf Hg wirkt beim Siedepunkt desselben das NO nicht ein. Vergl. *Diese Zeitschr.* 2, 111 R., 265 R., 266 R., 271 R.  
Hofmann.

**Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs**, von M. FILETI. (*Journ. pr. Chem.* 50, 222—223.)

Verf. erinnert im Hinblick auf die Abhandlung von HARRIS und V. MEYER „Über den Molekularzustand des Kalomeldampfes“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1482 und *Diese Zeitschr.* 7, 280 R.) an seine Publikation (*Gazz. chim.* [1881] 11, 341), in welcher die Formel  $\text{HgCl}$ , nicht  $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$  festgestellt wurde.  
Hofmann.

**Untersuchungen über pikrinsaures Quecksilberoxyd**, von R. VARET. (*Compt. rend.* 119, 559—561.)

Bestimmung der Bildungswärme des Salzes.

Rosenheim.

**Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (I)**, von G. KASSNER. (*Arch. Pharm.* 232, 375—387.)

Behandelt man  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  in der Kälte mit Wasser, so entsteht das kristallinische  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . In der Hitze dagegen (bei  $150^\circ$ ) bildet sich  $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$ . Während ersteres durch Säuren ebenso wie das wasserfreie Handelsprodukt sofort in braunes (wasserhaltiges)  $\text{PbO}_2$  zerlegt wird, läßt sich dem bei  $150^\circ$  dargestellten Produkt durch verdünnte Säuren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entziehen, wobei die gelbe Verbindung  $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$  in reinem Zustande hinterbleibt. Bei längerer Einwirkung von Säuren geht die gelbe Farbe durch Graubraun in tiefes Schwarz über. Doch kann auch bei längerem Stehen, im Gegensatz zu  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , durch verdünnte Salpetersäure der Kalkgehalt nicht vollständig ausgezogen werden. Es dürfte  $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$  das saure Calciumsalz einer Dibleisäure  $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$  sein. Calciumtriplumbat  $\text{H}_2\text{CaPb}_3\text{O}_8$  entsteht aus vorigem durch Einwirkung überschüssiger 10%iger Salpetersäure während 10 Minuten in der Kälte als graubrauner, fast aschfarbener Körper, der bei  $110^\circ$  braun wird.  
Hofmann.

**Über das pentahydratische Doppelsalz des Jodlithiums-Jodbleies**, von A. BOGORODSKY. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 216—220.)

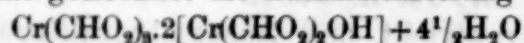
Veranlaßt durch FLAWITZKY unternahm Verfasser die Darstellung des fraglichen Doppelsalzes. Starke wässrige Lithiumjodidlösung wird unter beständigem Durchmischen bei  $140$ — $150^\circ$  mit Jodblei gesättigt. Damit beim Auskristallisieren des Doppelsalzes kein  $\text{LiJ} + 3\text{H}_2\text{O}$  mit auskristallisiert, ist beim

Trennen des Doppelsalzes von der Mutterlauge besonders darauf acht zu geben, daß die letztere bei der Temperatur des Abpressens der Krystalle nicht übersättigt ist in Bezug auf das Trihydrat des Jodlithiums.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{LiJ} + 5\text{H}_2\text{O}$  ist citronengelb, die Krystalle sind undurchsichtig und sehr spröde, beim Kochen mit viel Wasser zerfallen sie, da nachher Jodblei ausfällt. Das Doppelsalz verliert über Schwefelsäure und beim Erwärmen Hydratwasser und wird orangegelb; das erste Molekül des Krystallwassers wird ungemein leicht abgegeben, wobei ein Rotwerden des Krystalle bei  $88^\circ$ , bezw.  $95^\circ$  ( $98^\circ$ ) stattfindet; beim Erkalten und Stehenlassen an der Luft wird aber die Gelbfärbung unter Hydratisierung, wieder hergestellt.

Walden.

**Notiz über das ameisensaure Chromoxyd**, von C. HÄUSSERMANN. (*Journ. pr. Chem.* 50, 383—384).

Erhitzt man feuchtes Chromhydroxyd mit Ameisensäure von 1.15—1.2 spez. Gewicht so lange auf dem Wasserbade, bis alles mit dunkelgrüner Farbe gelöst ist, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit dunkelgrüne, mattglänzende, verfilzte Nadelchen aus, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert und kurze Zeit an der Luft getrocknet die Zusammensetzung



haben. Im Exsikkator verliert die Verbindung  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Hofmann.

**Untersuchungen über komplexe anorganische Säuren.** Vorläufige Mitteilung von UGO ALVISI. (*Gazz. chim.* 24, 1, 523.)

Verf. will die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure, der Fluorhydrate (saure Fluoride) und Fluoride der Alkalien auf die komplexen Verbindungen, welche die Molybdänsäure mit der Phosphorsäure und die Wolframsäure mit der Borsäure bilden, untersuchen. Bei Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf phosphormolybdänsaures Ammonium entsteht fluoxymolybdänsaures Ammonium ( $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ ). Wirkt Kaliumfluorhydrat auf Phosphormolybdänsäure ein, so entsteht fluoxymolybdänsaures Kalium ( $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Bei Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{F}$  auf Phosphormolybdänsäure resultiert normales fluoxymolybdänsaures Ammonium ( $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ ). Wenn also in einer Lösung so viel Ammoniumfluorid vorhanden ist, als hinreicht, alle Molybdänsäure der Phosphormolybdänsäure oder der gewöhnlichen Phosphormolybdate in  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  überzuführen, wird diese komplexe Säure vollkommen zersetzt, oder ihre Bildung vollkommen gehindert. Die Reaktion geht also vor sich, als ob nur Molybdänsäure zugegen wäre.

Sertorius.

**Über Stickstoffverbindungen des Mangans**, von O. PRELINGER. (*Monatsh. Chem.* 15, 391—401).

Das Mangan wurde aus elektrolytisch dargestelltem Amalgam (*Monatsh. Chem.* [1893], 353) durch Erhitzen im Wasserstoffstrome erhalten. Beim Glühen im Stickstoffstrome entsteht  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ : Pentamangandinitrid von metallischem Glanz, giebt im H-Strome  $\text{NH}_3$ . Ebenso zersetzen Alkali und auch Wasser unter  $\text{NH}_3$ -Bildung. Das gleiche Nitrür entsteht beim Glühen von Manganamalgam im Stickstoffstrome, wobei nach dem Abdestillieren des Hg lebhaftes Erglühen eintritt. Mangan oder sein Amalgam liefern im  $\text{NH}_3$ -Strome  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ : Trimangandinitrid von lebhaftem Metallglanz, im chemischen Verhalten dem vorigen ähnlich. Beim Glühen von Manganchlorür im Ammoniakstrome scheint sich eine, dem Chlormagnesiumammoniak analoge Verbindung zu bilden. Glüht man  $\text{M}_3\text{N}_2$  im Stickstoff, so entsteht  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ , welches in  $\text{NH}_3$ -Gas erhitzt  $\text{Mn}_3\text{N}_2$



giebt. Da das spezifische Gewicht des  $Mn_3N_2 = 6.21$ , das Atomvolum des  $Mn = 7.385$  ist, so folgt das Atomvolum des  $N$  in dieser Verbindung  $= 4.42$ . Übereinstimmend ergibt das spezifische Gewicht des  $Mn_3N_2 = 6.58$  für  $N$  die Zahl 4.56. LOTHAR MEYER nimmt das Atomvolum des  $N$  zu 5 an. *Hofmann.*

**Über die Hydrate des Ferro-Jodids und -Bromids,** von TH. VOLKMANN.

(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 26, 239—250.)

Über einen Teil dieser Arbeit ist schon referiert worden (*Diese Zeitschr.* 6, 338). In dessen Ergänzung sei auf Grund der vorliegenden ausführlichen Arbeit nachgetragen, daß es dem Verf. gelungen ist, außer dem bei  $95^\circ$  schmelzenden  $FeJ_2 + 4H_2O$ , sowie dem zwischen  $0$  und  $2.5^\circ$  schmelzenden  $FeJ_2 + 9H_2O$ , noch das Hydrat  $FeJ_2 + 6H_2O$  darzustellen, welches bei  $+8^\circ$  in das Tetrahydrat zerfällt. Von dem Ferrobromid konnte der Verf. folgende Hydrate darstellen:  $FeBr_2 + 6H_2O$ , entsteht beim Abkühlen einer konzentrierten Lösung ( $1FeBr_2$  auf  $9.5H_2O$ ) auf  $-10$  bis  $-30^\circ$ ; beim Erwärmen auf  $45$  bis  $50^\circ$  tritt eine Zersetzung des Salzes ein, indem sich  $FeBr_2 + 4H_2O$  bildet. Letztere Verbindung schmilzt selbst bei  $200^\circ$  noch nicht, obwohl sie augenscheinlich Wasser verliert. *Walden.*

**Ruthenium und seine Nitrosochloride,** von J. LEWIS HOWE. (*Journ. Amer.*

*Chem. Soc.* 16, 388.)

Es wurden dargestellt und analysiert folgende Doppelsalze:  $K_2RuCl_5NO$ ,  $(NH_4)_2RuCl_5NO$ ,  $Rb_2RuCl_5NO$ ,  $Rb_2RuCl_5NO \cdot 2H_2O$ ,  $Cs_2RuCl_5NO$ ,  $Cs_2RuCl_5NO \cdot 2H_2O$ . Die Nitrosochloride wurden von CLAUS für Tetrachloride gehalten, von A. JOLY (*Compt. rend.* 107 und 108) als Nitrosochloride erkannt, und die vorliegende Untersuchung bestätigt JOLY's Resultate. Von den Eigenschaften dieser Salze sei hervorgehoben die große Beständigkeit gegen Erhitzen, die ziemlich Widerstandsfähigkeit gegen Reduktions- und Oxydationsmittel in saurer Lösung. Permanganat oxydiert in alkalischer Lösung die  $NO$ -Gruppe weg. Durch  $NaOBr$  wird  $RuO_4$  gebildet. Schwermetalle außer  $Ag$  und  $Hg$  geben keine Niederschläge mit den Doppelsalzlösungen. Es knüpft sich daran die kristallographische Beschreibung der oben genannten Doppelsalze von N. D. CLARK. *Piloty.*

**Chemische und kalorimetrische Untersuchungen über einige Halogen-**

**verbindungen des Platins,** von L. PIGEON. (*Ann. Chim. Phys.* [1894]

[7] 2, 433—502.)

Zusammenfassung der vom Verf. in den Jahren 1889—1891 schon einzeln veröffentlichten Beobachtungen (*Compt. rend.* 108, 1009—1011; 111, 77; 112, 791, 1218—1220; 113, 476). *Rosenheim.*

### Analytische und Angewandte Chemie.

**Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der**

**Luft** (vorläufige Mitteilung), von FL. KRATZSCHMER und E. WIENER.

(*Monatsh. Chem.* 15, 429—432.)

Zur Absorption des  $CO_2$  dient Alkalihydratlösung, deren Verhältnis zu einer Schwefelsäure unmittelbar vor dem Versuche festgestellt wurde. Als Indikator wird Phenolphthaleïn verwendet. Betrug die Menge der bis zur Endreaktion erforderlichen Schwefelsäure vor der Absorption  $a$ , nach derselben  $b$ , so ist  $(a-b)$  2 gleich der Menge absorbierten  $CO_2$  in Milligrammen, wenn 1 ccm der Schwefelsäure 1 mg  $CO_2$  äquivalent ist. Die Entfärbung tritt bekannter Weise dann ein, sobald neben Sulfat nur Bikarbonat vorhanden ist. *Hofmann.*

**Über eine neue Methode der Kalibestimmung,** von H. SCHWEITZER und E. LUNGWITZ. (*Chem. Ztg.* 18, 1320.)

Die Methode beruht auf Ausfällung sämtlicher Basen (außer den Alkalien) und der  $H_2SO_4$  durch eine Auflösung von Baryumoxalat in der gerade ausreichenden Menge HCl und auf der darauf folgenden Bestimmung des Kaliums als  $K_2PtCl_6$ . *Piloty.*

**Vorläufige Notizen über die kolorimetrische Bestimmung von minimalen Mengen Blei, Kupfer, Zinn und Eisen,** von E. RUSSELL BUDDEN und H. HARDY. (*The Analyst* 19, 169.)

Der Inhalt der vorliegenden Notizen ist eine Beschreibung der Methode, welcher sich die Verf. bedienten, um obige Metalle auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen. Es wurden in den zu untersuchenden Lösungen farbige Reaktionen hervorgerufen, ebenso wie in einer passenden Vergleichslösung der betreffenden Metalle von bekanntem Gehalt und die Farbenintensitäten verglichen. Verf. erzielten, vor allem bei völlig analoger Versuchsanordnung in der empirischen wie in der Vergleichslösung, vielfach befriedigende Resultate. *Piloty.*

**Über Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd,** von P. JANNASCH und E. ROSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2227—2231. VIII. Mitteilung.)

Zur Trennung des Wismuts vom Zink wurden je 0.3—0.45 g der Metalle in  $HNO_3$  gelöst, eingedampft und mit 5 cem konz.  $HNO_3$  und 50 cem  $H_2O$  aufgenommen. Die Lösung wurde in eine Porzellanschale, enthaltend 25 cem 3—4%iges  $H_2O_2$  und 15 cem konz. Ammoniak, unter stetem Umrühren eingetragen. Für genaue Analysen wird der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag von Wismutsuperoxyd abermals in verdünnter  $HNO_3$  (1:4) gelöst, nochmals in gleicher Weise gefällt und schließlich als  $Bi_2O_3$  gewogen. Ein Kieselsäuregehalt des Wasserstoffsuperoxydes ist vorher zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Das Zinkfiltrat wird eingedampft, die Ammonsalze in Porzellanschalen vorsichtig verjagt, der Rückstand mit  $H_2O$  und etwas  $HNO_3$  aufgenommen, filtriert und mit  $Na_2CO_3$  gefällt. Die Trennung des Wismutes vom Nickel geschieht ganz analog. Versuche, das Wasserstoffsuperoxyd durch überschwefelsaures Ammon zu ersetzen, ergaben bisher keine Vorteile, sollen aber fortgesetzt werden. *Morajt.*

**Über Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn,** von MENGIN. (*Compt. rend.* 119, 224—225.)

Die aus den Metallen durch Salpetersäure erhaltenen Oxyde werden gewogen und aus ihnen durch Zinn- und Chlorwasserstoffsäure Antimon und Stannochlorid hergestellt. Ersteres wird bei Abschlufs der Luft mit luftfreiem kalten Wasser, schließlich mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen, das Zinn aus der Differenz bestimmt. *Friedheim.*

**Beiträge zur Mafsanalyse,** von B. REINITZER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 547—554, 573—579.)

Verf. verbreitet sich sehr ausführlich, ohne wesentlich Neues zu bringen, über den Vorzug von Lakmustinktur vor anderen Indikatoren in der Alkalimetrie, giebt Vorschriften für die Darstellung reinen Natriumkarbonates aus Bikarbonat, empfiehlt Chlorammonium als Urmafs für Acidimetrie, Alkalimetrie und Chlorometrie und stellt den Einflufs des Kochens in Glasgefäfsen auf die Genauigkeit bei alkalimetrischen Bestimmungen fest. *Rosenheim.*



**Neue Anwendungen der Alkali- und Acidimetrie**, von F. HUNDESHAGEN.  
(*Chem. Ztg.* 18, 505 und 547; vergl. *Chem. Ztg.* 18, 445.)

**Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Karbonaten und Bikarbonaten und Karbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia**, von C. KIPPENBERGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 495—501.)

Hämatoxylin, Gallein, Gentianablau, Bleu de Lyon, Bleu de Poirrier geben mit den Karbonaten, Bikarbonaten und Hydroxyden der Erden, Alkalien und der Magnesia verschiedene Farbenreaktionen, die es ermöglichen, eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Verbindungen alkalimetrisch neben einander vorzunehmen. Die besten Resultate wurden bei gleichzeitiger Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein, Alkanin oder Bleu de Lyon erhalten. In Bezug auf die einzelnen Bestimmungsmethoden muß auf das Original verwiesen werden.

Rosenheim.

**Wertbestimmung der Pottasche**, von OSCAR BERNHEIMER. (*Chem. Ztg.* 18, 742.)

**Einstellung von Kaliumpermanganat zur Eisenanalyse**, von CHARLOTTE F. ROBERTS. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [3] 48, 290—292.)

Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt ist verhältnismäßig stabil und läßt sich nach Reduktion jederzeit zur Einstellung von Permanganat verwenden.

Moráht.

**Volumetrische Bestimmung von Phosphor in Stahl**, von W. A. NOYES und E. D. FROHMAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 553.)

**Über die maßanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach KALMANN und MEIRSCH**, von C. GLASER. (*Chem. Ztg.* 18, 1533.)

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse**, von ALEX. CLASSEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2060—2081.)

Zunächst wird empfohlen, um die Angaben über Form und Abstand der Elektroden etc. überflüssig zu machen und überhaupt jedes Mißverständnis auszuschließen, bei elektrolytischen Arbeiten als Maß der Stromstärke stets die Stromdichte  $ND_{100}$ , bezogen auf 100 qcm Elektrodenoberfläche, und die Spannung anzuführen. Sodann werden Einrichtungen zum Messen der Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter, sowie zur Messung der Spannung in den Zellen mit einem einzigen Voltmeter beschrieben. Es folgen genaue Angaben über die günstigsten Stromdichten und Elektrodenspannungen zur quantitativen Abscheidung zahlreicher Metalle, sowie zu ihrer Trennung. Alle Versuche bestätigen die hohe Brauchbarkeit der von CLASSEN vorgeschlagenen Methoden.

Moráht.

**Über die von RÜDORFF empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse**, von H. THOMÄLEN. (*Chem. Ztg.* 18, 1121 und 18, 1353.)

Eine Kritik, welche besonders hervorhebt, daß die Angaben von RÜDORFF über die physikalischen Daten meist derart sind, daß sie nur schwer, oder gar nicht rekonstruiert werden können, so daß die mitgeteilten Methoden meist von neuem ausprobiert werden müssen. Ferner wird ein Vergleich gezogen, wie dies schon öfters geschehen ist, zwischen der Brauchbarkeit MEIDINGERSCHER Elemente und derjenigen von Akkumulatoren, welcher Vergleich zu Gunsten der letzteren entschieden wird.

Piloty.

**Über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung,** von F. OETTEL. (*Chem. Ztg.* 18, 880.)

Die Versuche ergeben, daß Cu aus schwach ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat und Anwendung von Stromdichten von 0.07—0.27 Amp. pro qdm quantitativ gefällt werden kann (diese Bestimmung gelingt sehr leicht, doch ist das Cu leicht etwas locker und die Ausfällung dauert 6—9 Stunden, so daß diese Methode vor der CLASSENSCHEN, das Cu aus oxalsaurem Ammoniumoxalat haltender Lösung zu fällen, besonders was den Zeitaufwand anbelangt, zurücksteht. Der Ref.). Die Versuche, das Cu auf die angeführte Weise von anderen Metallen zu trennen, führten zu nur teilweise befriedigenden Resultaten. Chlor, Arsen und Zink und sehr kleine Mengen von Antimon übten keinen schädlichen Einfluß auf die Fällung des Cu. (Was die Trennung von Zn anbelangt, so habe ich dieselbe ausgeführt, und scheint die Methode gut zu sein. Der Ref.) Bei Konzentrationen von über 0.8 g Cu auf 100 ccm Lösung hörte die Abscheidung von Cu auf. Als Elektroden dienten ein mehrfach durchbrochener, der Länge nach aufgeschlitzter Platincyliner und eine darin centrirt stehende Pt-Spirale. *Piloty.*

**Elektrolytische Trennungen,** von E. F. SMITH und HENRY E. SPENCER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 420.)

1. Silber vom Kupfer. Eine Prüfung der CLASSENSCHEN Methode zur Trennung der beiden Metalle ergab den Verf., daß das Cu-haltige Filtrat vom Silberoxalat Silber enthielt. Sie ziehen deshalb das Verfahren von SMITH und FRANKL, die Trennung in KCy-Lösung auszuführen, dem CLASSENSCHEN vor. Der Silberniederschlag ist nach dieser Methode Cu-frei.

2. Quecksilber von Kupfer. Auch diese Metalle wurden von einander getrennt, indem Hg aus der KCy-Lösung der beiden Metalle niedergeschlagen wurde. Durch Erwärmen der Lösung wurde die Zeitdauer gegen früher auf 3—4 Stunden reduziert.

3. Silber von Cadmium. Während die Elektrolyse der kalten Lösung von Cd und Ag in KCy stets cadmiumhaltiges Ag lieferte, verliefen die Versuche bei 65° günstiger. *Piloty.*

**Über die thermoelektrischen Eigenschaften von Platinoid und Manganin,** von B. O. PEIRCE. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 302—306.)

**Über die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege,** von C. HÄUSSERMANN und W. NASCHOLD. (*Chem. Ztg.* 18, 857.)

Die höchste Ausbeute an Chlorat wird erzielt, wenn man die Flüssigkeit im Anodenraum durch langsames Zufließenlassen von KOH alkalisch erhält, während man konzentrierte, auf 80° erwärmte KCl-Lösungen der Elektrolyse unterwirft. Als Anode eignet sich Pt am besten. *Piloty.*

**Zwei neue Laboratoriumsapparate,** von PETERS und ROST. (*Chem. Ztg.* 18, 1567.)

1. Schüttelvorrichtung. Diese ermöglicht die Schüttelbewegung gleichzeitig seitlich und rotierend. Sie soll den Vorteil besitzen mit kleinerer Kraft als die bisher konstruierten Apparate in Betrieb gesetzt werden zu können. Als Motor dient 2. eine Turbine, in welcher die bei den bisherigen Konstruktionen mißliche Stauung des Wassers vermieden sein und demgemäß ein relativ geringer Wasserverbrauch erzielt werden soll. *Piloty.*



**Einige neue Laboratoriumsapparate**, von C. MAULL. (*Chem. Ztg.* 18, 1043.)  
Vergl. *Diese Zeitschr.* 7, 286 Ref.

**Vakuumverdampfapparat für Laboratoriumszwecke**, von SOXHLET. (*Chem. Ztg.* 18, 721.)

**Über einige Verbesserungen an dem von M. ROMYN zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angewandten Apparat**, von M. BOOT. (*Rec. trav. chim.* 13, 88—93.)

**Verbesserte Form eines Ozonisierapparates**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 70, 41—42.)

Vergl. Figur im Original.

**Ein einfacher Apparat zur Extraktion von in Wasser gelösten Gasen für die Analyse**, von S. HARVEY. (*The Analyst.* 19, 121.)

Der beschriebene Apparat besteht im wesentlichen aus zwei Glasbirnen, welche durch Gummischlauch miteinander verbunden sind, die eine, oben offene, enthält Hg. die andere, welche genau ausgewertet sein muß, ist oben durch Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen oder in Kommunikation mit einem Nitrometer. Die letztere Glasbirne ist in ein Wasserbad eingesetzt. Durch Erhitzen dieses werden die Gase aus der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgetrieben und dann in das Nitrometer gesogen. *Piloty.*

**Ein Apparat zum Auffangen von Wasserproben in einiger Entfernung unter der Oberfläche**, von WILLIAM T. BURGESS. (*Chem. News.* 70, 54.)

Vergl. Figur im Original.

**Eine neue automatische Pipette**, von E. GREINER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 643.)

**Über neue Siedegefäße**, von V. GERNHARDT. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 344.)

Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 964 und *Diese Zeitschr.* 6, 439 Ref.

**Vorrichtung zum automatischen Anzünden oder Auslöschen der Gasflamme in einer bestimmten Zeit**, von P. N. RAJKOW. (*Chem. Ztg.* 18, 1448.)

Eine mit Wasser gefüllte graduierte MARIOTTESche Flasche bildet das an dem einen Arm eines Hebels aufgehängte Gegengewicht zu dem auf dem anderen Arm aufliegenden Gewicht des Gashahns. Das Ausfließen aus der Flasche bewirkt nach einer bestimmten ausprobierten Zeit eine derartige Gewichtsabnahme, daß das Beschwergewicht des Gashahns sich losreißt vom Hebel und die Flamme zum Verlöschen bringt. Zum automatischen Anzünden muß der um 360° drehbare Hahn umgekehrt eingeschraubt werden wie vorhin, und ein Zündflämmchen angebracht werden. *Piloty.*

**Die Heizkraft von Rauch**, von R. R. TATLOCK. (*Chem. News* 70, 51.)

Nach TATLOCK soll der Verlust an brennbarer Materie im Rauch nur sehr gering sein. *Moraht.*

**Einige Fehlerquellen in unseren Methoden zur Bestimmung des Kaliums in Dünger und deutschen Kalisalzen**, von N. ROBINSON. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 364.)

**Über den Gehalt der Salpeter an Perchlorat**, von C. HÄUSSERMANN. (*Chem. Ztg.* 18, 1208.)

**Über die Reinigung des Salpeters von Perchlorat**, von V. PANAGOTOVIE. (*Chem. Ztg.* 18, 1567.)

Über die Einwirkung von Säuren auf Glas, von F. FÖRSTER. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 299.)

Über die interessanten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung in Betreff der Stärke und der Art des Angriffes von Säuren auf Glas geben am besten und kürzesten die wichtigeren Tabellen, welche der Originalabhandlung entnommen sind, Aufschluß.

A. Einwirkung wässriger Säurelösungen auf Kalkgläser.

1. Versuche bei 100°.

Prozentische Zusammensetzung der untersuchten Gläser.

Bezeichnung des Glases	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> R <sub>2</sub> O:CaO:SiO <sub>2</sub>
A	4.3	10.0	7.8	Spur	0.3	77.6	1.48:1: 9.28
B	9.7	9.0	6.8	„	0.4	74.1	2.04:1:10.17
C	6.7	13.7	7.2	0.3	3.2	68.9	2.27:1: 8.91

Wirkung der Säuren.

Art der Säure	Konzentration	Gewichtsabnahme von (die Zahlen drücken mg aus, bezogen auf 100 qcm Oberfläche)		
		Glas A	Glas B	Glas C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.001	0.2	1.1	1.7
„	0.1	0.1	1.0	1.5
„	1	0.2	1.2	1.7
„	5	0.2	1.0	—
„	10	0.3	0.9	1.7
„	25	0.1	0.2	0.5
„	reine Säure s g. 1.84	0.1	0.1	0.2
HNO <sub>3</sub>	0.1	0.2	1.2	1.7
„	1	0.2	0.7	1.8
„	5	0.1	1.0	1.5
„	10	0.4	1.2	1.5
„	16.5	0.2	—	1.0
HCl	0.001	—	—	1.5
„	0.1	0.2	0.9	1.6
„	1	0.3	1.1	1.9
„	2	0.3	—	1.8
„	4	—	—	1.7
Essigsäure	0.1	0.2	0.8	1.6
„	1	0.2	0.8	1.7
„	5	0.1	—	1.4
Reines Wasser	—	1.5	4.9	6.0



2. Versuche bei hohen Temperaturen und unter Druck.

Prozentische Zusammensetzung der untersuchten Gläser.

Bezeichnung der Gläser	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> R <sub>2</sub> O:CaO:SiO <sub>2</sub>
D	5.5	13.3	5.8	0.4	2.5	72.5	2.63 : 1 : 11.66
E	11.7	4.1	8.1	—	0.5	75.6	1.32 : 1 : 8.71
F	1.8	12.9	11.0	—	1.3	73.0	1.16 : 1 : 6.2

Bezeichnung des Glases	Temperatur ° C.	Wirkung der Säure												Wirkung des Wassers
		$\frac{1}{10}$ -normal			normal			5fach-normal			10fach-normal			
		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
D	160	14	12	13.7	14.6 (12.8)	14.9 (12.3)	14.5 (12.3)	9.2	11.6	11.2	5.0 (3)	8.7 (3)	8.0 (4)	41 (16.5)
D	190	—	—	—	90.3 (141)	94.6 (167)	94.4 (156)	—	—	—	10 (5)	17 (20)	20 (34)	428 (90)
E	190	—	—	—	4.8 (7)	8.8 (8)	8.4 (7)	—	—	—	4.6	6.0	5.8	50 (9)
F	190	—	—	—	2.6 (1)	2.1 (1)	2.3 (1)	—	—	—	—	2.4	1.4	43 (0.7)

Die Zahlen in Klammern ( ) bedeuten diejenigen Wassermengen, welche beim Versuch in die Glassubstanz übergingen und durch Trocknen des Glases bei höherer Temperatur bestimmt wurden.

Drittens wurden nicht glasartige kalk- und alkalihaltige Silikate auf ihre Angreifbarkeit durch wässrige Säurelösungen untersucht. Für Wollastonit ergab sich:

Von 2 g Wollastonit wurden abgegeben					
an die Säure	von der Kon- zentration (Zahl der Äquiv. in 1 l)	von der Temperatur	in der Zeit	g CaO	g SiO <sub>2</sub>
Essigsäure	2	17°	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std.	0.010	0.000
HCl	0.1	17°	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	0.017	0.004
„	2	17°	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	0.108	0.040
„	2	50—60°	2 Std.	0.698	0.263
„	10	50—60°	2 „	0.756	0.020

### B. Das Verhalten der Bleigläser und einiger anderer Sorten gegen wässrige Säuren.

Das Studium dieser Gläser ergab, daß Bleigläser von einem Gehalt bis ca. 34 % PbO gegen Säuren auch ziemlich widerstandsfähig sind, daß der Unterschied gegen die Einwirkung von Wasser ziemlich gering ist und endlich, daß Bleigläser von höherem Pb-Gehalt von Säuren viel stärker angegriffen werden.

### C. Einwirkung reiner $H_2SO_4$ auf Glas.

Glasröhren aus Glas B und C wurden 6 Stunden in siedende  $H_2SO_4$  gehängt. Pro 100 qcm verloren:

Glas B	1.5 mg,	Glas C	2.6 mg,
--------	---------	--------	---------

also ein höchst geringfügiger Einfluß. Über diesen Teil der Untersuchung soll später in der *Zeitschr. Instrum. Kunde* ausführlich berichtet werden.

Das Resumé der Untersuchung ist folgendes:

1. Der Angriff des Glases durch wässrige Säurelösung ist nicht wesentlich abhängig von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Konzentration der Säuren. — 2. Das in den Säurelösungen enthaltene Wasser ist der wirksame Teil. — 3. Die Säuren wirken nur insofern mit, als sie das gelöste Alkali neutralisieren. — 4. Wässrige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser. — 5. Sehr kalkreiche Gläser, sowie bleireichere Flintgläser erfahren durch Säuren einen sehr starken Angriff, welcher abhängt von der Art und Konzentration der Säuren. — 6. Auf gewöhnliche Kalkgläser wirkt siedende  $H_2SO_4$  schwächer als siedendes Wasser. — 7. Schwefelsäuredämpfe greifen bei hoher Temperatur das Glas stark an, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen; sie bewirken eine tiefgreifende Veränderung der Glasoberfläche.

*Piloty.*

### Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser, von F. FÖRSTER. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 322.)

Die Erfahrungen über diesen Gegenstand sind in folgenden Sätzen enthalten: 1. Die Verwitterungserscheinungen an Gläsern werden durch die zersetzende Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfes bedingt; die  $CO_2$  der Luft wirkt nur auf die alkalischen, durch die Verwitterung auf dem Glase erzeugten Zersetzungsprodukte. — 2. Trockene  $CO_2$  wirkt auf wasserfreies Glas nicht ein. — 3. Wahrscheinlich wird das Wasser auf dem Glase nur auf Grund chemischer Anziehung festgehalten. — 4. Der Verwitterungsvorgang und der Vorgang bei der Zersetzung durch Wasser sind als Quellungsvorgänge zu betrachten. — 5. Die durch Verwitterung an Glasoberflächen verursachten Veränderungen sind bei besseren Gläsern sehr gering. — 6. Der Angriff des Wassers auf verwittrte Gläser ist nur am Anfange der Einwirkung des Wassers stärker als der auf frische Gläser. — 7. Kalkgläser sind um so hygroskopischer, je mehr sie von Wasser angegriffen werden. — 8. Auch nach längerer Einwirkung des Wassers auf Glas vermag dieses noch zu verwittern.

*Piloty.*

### Das Wasser des Mississippistroms, von G. B. FRANKFORTER. (*Chem. News* 70, 81.)



**Einige Fehlerquellen in der hydrometrischen Analyse (Methode BOUDRON und BOUDET) und der Weg, sie zu vermeiden,** von A. BOMBOLETTI. (*Gazz. chim.* 24, 2, 26.)

Auf Grund einer großen Reihe von Versuchen teilt Verf. mit, daß die Resultate der hydrometrischen Analyse (Bestimmung des Härtegrades) stets ungenau sind, wenn der Gehalt des zu untersuchenden Wassers sich beträchtlich von 22° entfernt. Er schlägt vor, zu konzentrierte Wässer zu verdünnen auf 20—23°, bei zu verdünnten aber soviel einer Chlorkaliumlösung von bekanntem Gehalt zuzusetzen, daß die Konzentration von ca. 22° erreicht wird, um dann den ursprünglichen Gehalt des Wassers zu berechnen. *Sertorius.*

**Der feurige Fluß und die Silikate,** von F. KNAPP. (*Naturw. Rundsch.* [1894] 9, 413—416, 431—432.)

Gläser haben ein sehr starkes Lösungsvermögen für Salze, Basen, Säuren und Metalle. Verf. stellt die verschiedenen in dieser Richtung gemachten Beobachtungen zusammen und kommt zu dem Schlusse, daß diese Erscheinungen sich am besten unter Annahme von Lösungsvorgängen erklären, während Bildung chemischer Verbindungen nicht alle Beobachtungen richtig deuten. Der Farbenwechsel von Gold- und Kupfergläsern beim Anwärmen beruhe darauf, daß im farblosen Glase die Metalle als Atome, im gefärbten als Moleküle vorhanden sind. *Rosenheim.*

**Eine Skala für die Härte des Glases,** von W. NICKLS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 406.)

**Fabrikation von Thonerde aus Thon,** v. J. HEIBLING. (*Compt. rend.* 119, 609—610.)

Um reine, kieselensäurefreie Thonerdepräparate zu erhalten, reibt Verf. Thon mit einer Lösung von 3 Mol. Ammoniumsulfat und ca. 1 Mol. Kaliumsulfat an und erhitzt die Masse auf 270—280°. Dabei wird Ammoniak frei, es bildet sich zuerst saures Ammoniumsulfat und daraus Kaliumbisulfat. Dieses schließt die Thonerde auf und aus der Masse wird durch Auslaugen der durch Umkrystallisation zu reinigende Alaun gewonnen, während alle Kieselsäure zurückbleibt. *Rosenheim.*

**Die Bestimmung des Kalkes in ihrer Anwendung auf die Cement- und Thonindustrie,** von K. v. RADLOWSKI. (*Thonind. Ztg.* [1894] 18, 592—594.)

**Notizen über Aluminium,** von G. F. ANDREWS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 485.)

Diese Notizen beschäftigen sich mit den Legierungen des Al mit Au, Ag und Ni, mit dem Lot für Aluminium etc. *Piloty.*

**Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze,** von E. JENSCH. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 541—543.)

Für die Bewertung von Zinkerzen ist nicht immer der Gesamtzinkgehalt maßgebend. Bei sog. „blendigen Galmeien“, verwitterten Blenden, die teilweise in Silikat und Karbonat übergeführt sind, wird nur der dem Karbonat und Silikat entsprechende Metallgehalt der Wertberechnung zu Grunde gelegt. Das fein zerriebene Erzpulver wird zu diesem Zwecke mit je 200 ccm 25%igem Ammoniak dreimal je 10 Minuten gekocht und die Filtrate nach SCHAFFNER titriert. — Die weiteren Ausführungen der Arbeit beziehen sich auf rein technische Einzelheiten. *Rosenheim.*

**Bestimmung des Wismutgehaltes im Laboratorium auf St. Andreasberger Silberhütte im Oberharz,** von W. HEINTORF. (*Berg-Hüttem. Ztg.* [1894] 53, 351—353.)

**Über die quantitative Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels,** von TH. FLEITMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* 33, 335.)

**Über die analytischen Eigenschaften von Eisenphosphid und -phosphat,** von L. M. DENNIS und B. S. CUSHMAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 475.)

**Notiz über die Analyse von Phosphorzinn,** von FR. L. TEED. (*The Analyst* 19, 133.)

Verf. sucht die übliche Schmelzung des durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  entstandenen Produktes mit Soda, oder Soda und Salpeter durch Behandeln dieses Produktes mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Ausfällen des  $\text{SnS}_2$  etc. zu vermeiden, und teilt mit, daß er auf diese Weise schneller und genügend sicher zum Ziele gelangte. *Piloty.*

**Über Cementstahl, Ferrochrom, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl,** von H. BEHRENS und A. R. VAN LINGE. (*Rec. trav. chim.* 13, 155—181.)

**Über Manganstahl,** von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 119, 272—274.)

**Über die Bestimmung von Schwefel in Pyriten,** von TH. S. GLADDING. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 398.)

Der Verfasser schlägt nach Prüfung der üblichen Methoden folgende Ausführung vor. 1 g des staubfeinen trockenen Materials wird mit 10 ccm Br-Lösung 10 Minuten, ferner ebenso mit 10 ccm Salpetersäure in der Kälte behandelt, dann in ein kaltes Wasserbad gesetzt und dieses langsam zum Kochen erhitzt, einige Zeit digeriert und schließlich zur Trockne abgedampft. Dann werden 10 ccm  $\text{HCl}$  zugefügt und nach Vollendung der Reaktion wieder zur Trockne verdampft. Es wird in 1 ccm konz.  $\text{HCl}$  und 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  heiß gelöst, die klare Lösung mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$  gefällt und filtriert. Das mit  $\text{HCl}$  angesäuerte Filtrat wird mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt. Die Bromlösung wird hergestellt, indem man 50 ccm Br in eine Lösung von 75 g  $\text{BrK}$  in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  einträgt und dann auf 500 ccm bringt. *Piloty.*

**Aufschließen von Pyriten mittelst Natriumsuperoxyd,** von C. GLASER. (*Chem. Ztg.* 18, 1448.)

**Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Konzentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat,** von G. LUNGE und W. ABENIUS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1894] 608—610.)

Während salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, durch Kochen mit der dem Verhältnisse  $1\text{NH}_3$  zu 1 Säurestickstoff entsprechenden Menge Ammoniumsulfat in kürzester Zeit vollständig nach der Gleichung  $\text{NOOH} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zerstört wird, ist Salpetersäure, wie Verf. feststellen, unter denselben Verhältnissen viel beständiger. Selbst bei ganz konz. Schwefelsäure muß man etwa eine halbe Stunde kochen, um vollständige Zerstörung herbeizuführen; bei 60gradiger Säure aber, wie man sie in den Bleipfannen erhält, erreicht man dieses kaum nach vielständigem Kochen. Daher muß eine Verunreinigung der Schwefelsäure durch Salpetersäure im Großbetriebe auf das ängstlichste vermieden werden, während eine Beimengung von salpetriger Säure leicht entfernt werden kann. *Rosenheim.*



Am 3. September d. J. verschied

**Herr Professor Dr. J. P. COOKE,**

welcher seit Herausgabe der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ derselben als Mitarbeiter angehörte. Es sei deshalb in dankbarer Erinnerung an das Interesse, welches Professor COOKE besonders dem Plane unserer Fachzeitschrift bei Begründung derselben schenkte, dieser VII. Band abgeschlossen mit einem Nachruf aus der Feder von Herrn Prof. Dr. TH. W. RICHARDS.<sup>1</sup> Desgleichen ist ein Bild des Verstorbenen dem Bande beigelegt.

JOSIAH PARSONS COOKE wurde am 12. Oktober 1827 in Boston, Massachusetts, U. S. A., geboren und starb in Rhode Island zu Newport am 3. September 1894. Trotz schwächlicher Entwicklung während seiner Kindheit trat er im Jahre 1845 in das Harvard College ein und absolvierte dort mit dem Jahrgang 1848; nachdem er ein Jahr in Europa zugebracht hatte, wurde er als Lehrer für Mathematik am gleichen College angestellt. Jahrelang vor seinem Eintritt war dort kein systematischer Unterricht in der Chemie den noch Studierenden erteilt worden, und da Mr. COOKES Interesse an der Chemie allbekannt war, so erhielt er den Auftrag, neben seiner anderen Thätigkeit auch noch chemische Vorträge zu

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von GERHARD KRÜSS.

halten. Da er während seiner Studentenzeit naturgemäß wenig Nutzen aus den unzusammenhängenden Vorträgen über dieses Gebiet hatte ziehen können, so waren seine chemischen Kenntnisse vornehmlich durch eigene Arbeit gewonnen. Allerdings studierte er während seines Aufenthaltes in Europa einige Monate bei REGNAULT in Paris; im übrigen waren seine ausgedehnten Kenntnisse auf chemischem Gebiete selbst errungen.

Im Jahre 1850 wurde COOKE als Instruktor für Chemie und Mineralogie am Harvard College angestellt; noch am Ende desselben Jahres wurde er zum Nachfolger von WEBSTER bestimmt und zum Erving-Professor ernannt. Nach einem nochmaligen, sechsmonatlichen Aufenthalt in Europa kehrte er mit Apparaten und Chemikalien ausgerüstet nach seiner Wirkungsstätte zurück und versuchte sofort einen praktischen Unterrichtskursus im Laboratorium zu Cambridge einzurichten. Anfangs wurde derselbe allerdings stark dadurch beeinträchtigt, daß COOKE gezwungen war, auch an der Harvard-Medical School in Boston Vorlesungen zu halten; als jedoch diese Kurse der Studierenden nach der Erbauung der Boylston Hall im Jahre 1858 neu organisiert wurden, konnte Professor COOKE von der Abhaltung dieser Vorträge enthoben werden. Von diesem Zeitpunkt an hat sich das chemische Laboratorium des Harvard College unter COOKES Leitung beständig und schnell entwickelt. Seinem Einfluß ist es vornehmlich zuzuschreiben, daß die Chemie in Cambridge die Stellung einer eigenen Wissenschaft erhielt; sein unermüdlicher Eifer brachte die Mittel zum Bau der Laboratorien, sowie des Mineralienkabinets zusammen und sein energisches Eintreten für die Vorteile einer naturwissenschaftlichen Erziehung ist von weit reichendem Einfluß auf das ganze Unterrichtssystem in Amerika gewesen. COOKES allgemeine Vorlesungen für die Anfänger waren immer außerordentlich populär und der aufsergewöhnliche Beifall, welcher dem Professor alltäglich beim Beginn und bei Schluß des Vortrages gezollt wurde, war stets sehr herzlich. Aufser diesen Vorlesungen hielt er jahrelang Übungen in qualitativer und quantitativer Analyse, sowie in physikalischer Chemie ab.

Im Jahre 1882 verlieh die Universität Cambridge in England Professor COOKE den „Degree of L. L. D.“. Ferner war COOKE ein sehr thätiges Mitglied der „American Academy of Arts and Sciences“; jahrelang war er korrespondierender Sekretär derselben und



im Jahre 1892 wurde er zum Präsidenten dieser Körperschaft erwählt. Als populärer Redner hatte er stets aufsergewöhnliche Erfolge; so hielt er aufser anderen Vorträgen verschiedene Reihen von Vorlesungen am Lowell-Institute in Boston ab.

Vor ungefähr 35 Jahren vermählte Professor COOKE sich mit Miss MARY HUNTINGTON aus Lowell in Massachussetts; dieselbe überlebt ihren Mann. Die Sommermonate verbrachten sie zumeist in aller Zurückgezogenheit in Newport in ihrem Hause, von welchem aus sie das Gestade übersehen konnten. Immerhin war COOKE ein interessanter Reisender, der viele amüsante Erinnerungen von seinen gelegentlichen Reisen nach Europa, nach Ägypten und nach dem Westen mit nach Hause brachte.

COOKE ist auch als Schriftsteller wohl bekannt. So schrieb er unter anderen die Bücher: „Religion and Chemistry“, „The Elements of Chemical Physics“, „The Principles of Chemical Philosophy“, „The new Chemistry“, „The Credentials of Science the Warrant of Faith“ und „Laboratory Practice“.

Seine bekanntesten Monographien und wissenschaftlichen Abhandlungen sind die folgenden: „The relation between the atomic weights“<sup>1</sup>, 1854; „On two new crystalline compounds of zinc and antimony“<sup>2</sup>, 1854; „On the dimorphism of arsenic, antimony and zinc“<sup>3</sup>, 1861; „On Danalite“<sup>4</sup>, 1866; „On Cryophyllite“<sup>5</sup>, 1867; „On certain lecture experiments“<sup>6</sup>, 1867; „A method of determining the protoxide of iron in insoluble silicates“<sup>7</sup>, 1867; „On some American Chlorites“<sup>8</sup>, 1867; „Atomic Ratio“<sup>9</sup>, 1869; „The Vermiculites“<sup>10</sup>, 1873; „Melanosiderite“<sup>11</sup>, 1875; „On two new varieties of Vermiculites (with F. A. GOOCH)“<sup>12</sup>, 1875; „On a new mode of

<sup>1</sup> *Mem. Amer. Acad. New Series V.*

<sup>2</sup> *Mem. Amer. Acad. New Series V.*

<sup>3</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 31, 191.*

<sup>4</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 42, 73.*

<sup>5</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 43, 217.*

<sup>6</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 44, 189.*

<sup>7</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 44, 347.*

<sup>8</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 44, 201.*

<sup>9</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.) 47, 386.*

<sup>10</sup> *Proc. Amer. Acad. 8, 35.*

<sup>11</sup> *Proc. Amer. Acad. 10, 451.*

<sup>12</sup> *Proc. Amer. Acad. 10, 453.*

manipulating hydric sulphide“,<sup>1</sup> 1877; „On the process of reverse filtering“,<sup>2</sup> 1877; „Revision of the Atomic weights of Antimony“,<sup>3</sup> 1877; „Re-examination of some of the haloid compounds of antimony“,<sup>4</sup> 1877; „Additional experiments on the atomic weight of antimony“,<sup>5</sup> 1881; „A new form of air-thermometer“,<sup>6</sup> 1881; „The relative values of the atomic weights of oxygen and hydrogen (with T. W. RICHARDS)“,<sup>7</sup> 1887 and 1888; „On a new method of determining gas densities“,<sup>8</sup> 1889.

*Theodore William Richards.*

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad.* 12, 113.

<sup>2</sup> *Proc. Amer. Acad.* 12, 124.

<sup>3</sup> *Proc. Amer. Acad.* 13, 1.

<sup>4</sup> *Proc. Amer. Acad.* 13, 72.

<sup>5</sup> *Proc. Amer. Acad.* 17, 1.

<sup>6</sup> *Proc. Amer. Acad.* 17, 22.

<sup>7</sup> *Proc. Amer. Acad.* 23, 149, 181.

<sup>8</sup> *Proc. Amer. Acad.* 24, 202.





Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

*Josiah P. Cooke*

manipulating hydric sulphide",<sup>1</sup> 1877; „On the process of reverse filtering“,<sup>2</sup> 1877; „Revision of the Atomic weights of Antimony“,<sup>3</sup> 1877; „Re-examination of some of the haloid compounds of antimony“,<sup>4</sup> 1877; „Additional experiments on the atomic weight of antimony“,<sup>5</sup> 1881; „A new form of air-thermometer“,<sup>6</sup> 1881; „The relative values of the atomic weights of oxygen and hydrogen (with T. W. RICHARDS)“,<sup>7</sup> 1887 and 1888; „On a new method of determining gas densities“,<sup>8</sup> 1889.

*Theodore William Richards.*

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad.* 12, 113.

<sup>2</sup> *Proc. Amer. Acad.* 12, 124.

<sup>3</sup> *Proc. Amer. Acad.* 13, 1.

<sup>4</sup> *Proc. Amer. Acad.* 13, 72.

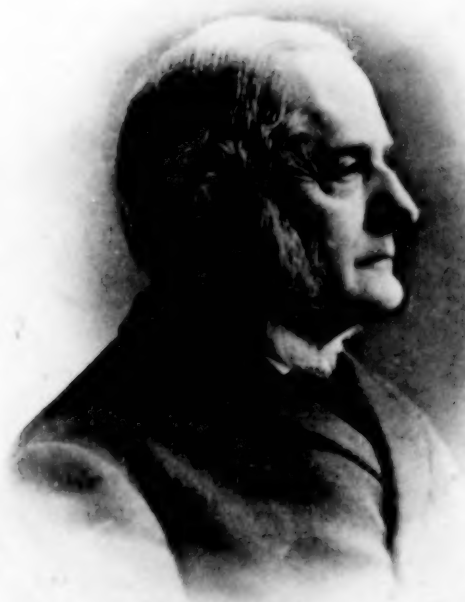
<sup>5</sup> *Proc. Amer. Acad.* 17, 1.

<sup>6</sup> *Proc. Amer. Acad.* 17, 22.

<sup>7</sup> *Proc. Amer. Acad.* 23, 149, 181.

<sup>8</sup> *Proc. Amer. Acad.* 24, 202.





Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

*Josiah P. Cooke*





## Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat.

### A.

- |  |  |
|--|--|
| <p>Acidimetrie, Anwendungen (F. Hundeshagen) 439 R.</p> <p>Adsorption von Kohle (G. C. Schmidt) 427 R.</p> <p>Akanthit von Colorado (Alb. H. Chester) 201 R.</p> <p>Alaunmutterlaugen, Konzentration (J. Wiernick) 114 R.</p> <p>Alexandrolit (S. M. Losanitsch) 203 R.</p> <p>Alkalien, Aufbewahrung chemisch reiner Lösungen derselben (Alex. von Kalecsinszky) 384.</p> <p>Alkalikarbonate, Bestimmung neben Hydroxyden (C. Kippenberger) 439 R.</p> <p>Alkalimetalle, Oxydation (Wilmot Holt und W. Edgar Sims) 280 R.</p> <p>Alkalimetrie, Anwendungen (F. Hundeshagen) 439 R.</p> <p>Alkohol-Wasser-Gemische und Depression einiger Körper (S. Tanatar, J. Choina, D. Kozireff) 429 R.</p> <p>Allanit von New-Jersey (Arthur S. Eakle) 204 R.</p> <p>Aluminiumkrystalle, Wachstumsformen (F. Rinne) 370 R.</p> <p>Aluminium, Nachweis im qualitativen Gang (B. Neumann) 111 R.</p> <p>— Notizen (G. F. Andrews) 445 R.</p> <p>— Spez. Gew. (J. W. Richards) 280 R.</p> <p>— Überziehen desselben mit Metallen (Ch. Göttig) 286 R.</p> <p>— Verhalten zu Glas (Ch. Margot) 366 R.</p> | <p>Aluminium, Verhalten zu Kohlenstoff und seinen Verbindungen (L. Frank) 104 R.</p> <p>— s. u. Legierungen, dreifache.</p> <p>— Käufliches, Verunreinigungen (H. Moissan) 186 R.</p> <p>Aluminiumchlorid, Verhalten gegen Quecksilberoxyd (E. F. Smith und Heyl) 89.</p> <p>Aluminiumkarbid, krystallisiertes (H. Moissan) 186 R.</p> <p>Aluminiumsulfat, Darstellung (K. H. Jurisch) 114 R.</p> <p>Aluminiumsulfate, basische (W. C. Ferguson) 104 R.</p> <p>Aluminiumsulfid, Darstellung (Fr. Gruy) 114 R.</p> <p>Alunit von Red Mountain (E. B. Hurlburt) 368 R.</p> <p>Amidosulfonsäure, Beiträge zur Kenntnis derselben (C. Paal und F. Kretschmer) 106 R.</p> <p>Ammoniak, Nachweis mit dem Nessler'schen Reagenz (L. L. de Koninck) 110 R. 188 R.</p> <p>Ammoniumchlorid - Bleitetra-chlorid (Classen und Zahorski, Friedrich, Nikoljukin, Wells) 1 C.</p> <p>Ammoniumferribromid (P. T. Walden) 336.</p> <p>Ammoniumferriochlorid (P. T. Walden) 334.</p> <p>Ammoniummolybdänsulfit (A. Rosenheim) 177.</p> |
|--|--|

Ammoniummolybdate, Einfluß auf das Drehungsvermögen der Rhamnose (D. Gernez) 187 R.

Ammoniumnitrit, Darstellung (Berthelot, Berzelius, Erdmann, Millon) 33 C., (Sörensen) 34.

— Eigenschaften (Sörensen) 38.

Ammoniumorthophosphat, gesättigter (Kraut) 392, (P. Schottländer) 343.

Amphibolgranitit, thüringischer und Neubildungen in demselben (Joh. Fromme) 119 R.

Anatas von Magnet Cove (S. L. Penfield) 204 R.

— künstl. Darstellung mittels der Phosphorsalzperle (Bruno Doss) 370 R.

Antimon, Atomrefraktion (A. Ghira) 277 R.

— Bestimmung und Trennung von Zinn (Mengin) 438 R.

— Spektrum (H. Kayser und C. Runge) 185 R.

— s. u. Legierungen, dreifache.

Antimon - Wismutlegierungen, Thermoelektrische Größen (C. Hutchins) 427 R.

Apatit von Zöptau (H. Graber) 370 R.

— aus großblättrigem Graphit von Ceylon, Analyse (Paul Jannasch und James Locke) 154.

Apophyllit, Zusammensetzung (C. Friedel) 197 R.

— von Collo, Constantine (L. Gentil) 197 R.

Apparate: Apparat für Gasanalyse (C. Kippenberger) 366 R.

— zum Auffangen von Wasserproben in einiger Entfernung unter der Oberfläche (William T. Burgess) 441 R.

— zur Bestimmung des Sauerstoffs in Wasser nach Romy, verbessert (M. Boot) 441 R.

— zur Extraktion von in Wasser gelösten Gasen für die Analyse (S. Harvey) 441 R.

— Alarmapparat, automatischer für

Trockenschränke und Wasserbäder (C. S. S. Webster) 114 R.

Apparate: Bürette (A. Eiloart) 192 R.

— Calcimeter nach Mohr (M. Benoit, de Joigny) 366 R.

— Elektrode, lichtempfindliche (H. Luggin) 278 R.

— — Tauchelektroden für Widerstandsbestimmungen in Elektrolyten (F. Kohlrausch) 190 R.

— Extraktionsapparat für Flüssigkeiten (A. Kurbatow) 115 R.

— Gasbaroskop zur Gewichtsbestimmung von Gasen (G. Bodländer) 365 R.

— Gaspipette, einfache (A. Lidow) 115 R.

— Gewichtsbarometer, neues (Th. Lohnstein) 115 R.

— Halbschattenpolarisator, verbesserter (F. Lippich) 366 R.

— Heber (A. Eiloart) 192 R.

— Kolorimeter nach Lummer-Brodhun (C. Pulfrich) 115 R.

— Laboratoriumsapparat (Kombination von Lampe, Retorte u. Filterstativ) (A. Liversidge) 114 R.

— Laboratoriumsapparate (C. Maull) 441 R.

— Laboratoriumsbarometer (L. Maquenne) 114 R.

— Luftpyrometer, neues (H. v. Jüptner) 366 R.

— Orsats Apparat, verbesserter (W. Leybold) 115 R.

— Ozonisierapparat (H. N. Warren) 441 R.

— Pipette, automatische (E. Greiner) 441 R.

— Quecksilberluftpumpe, selbstthätige stetigwirkende (G. W. A. Kahlbaum) 115 R.

— Refraktometer mit Wärmeverrichtung. Anwendung zur Messung von Fettkörpern (Féry) 366 R.

— Refrigerator (H. N. Warren) 114 R.

— Reguliervorrichtung für Minderdrucke (F. Krafft) 286 R.



- Schüttelvorrichtung (Peters u. Rost) 440 R.
- Schüttelwerk (C. Maull) 286 R.
- Siedegefäße, neue (V. Gernhardt) 441 R.
- Siedepunktsapparat nach Beckmann, modifiziert von C. E. Linebarger 286 R.
- Spektroskopkonstruktionen, neue (J. Scheiner) 366.
- Spektroskop nach Littrow, verbesserte Form (F. L. O. Wadsworth) 277 R.
- Spektroskopspalte, Anordnung für lange (F. L. O. Wadsworth) 277 R.
- Trockenvorrichtung (E. v. Wülckny) 366 R.
- Turbine (Peters und Rost) 440 R.
- Universalsensitometer (J. Scheiner) 102 R.
- Vakuumverdampfapparat für das Laboratorium (Soxhlet) 441 R.
- Vakuumwasserbad für Temperaturen von 100° C. ab (J. Baumann und W. Horn) 114 R.
- Vorrichtung zum automatischen Anzünden oder Auslösen der Gasflammen in einer bestimmten Zeit (P. N. Raikow) 441 R.
- Vorrichtung zum Regulieren der Temperatur an Trockenkästen (G. Nass) 366 R.
- Waagen, Neuerung an solchen von J. Nemetz (B. Pensky) 366 R.
- Aragonit** von Markirch und Framont (F. Stöber) 118 R.
- Argyrodit** (A. Weisbach) 204 R.
- und neues Sulfostannat des Silbers aus Bolivia (S. L. Penfield) 204 R.
- Arsen**, Bestimmung im Kupfer mittels der Eisenchloriddestillation (F. Platten) 113 R.
- Bestimmung und Nachweis geringer Mengen im Kupfer (F. A. Gooch und H. P. Moseley) 127.
- Einfluß des Kupfers auf dessen Bestimmung nach der Marchschen Methode (Headden und Sadler) 127.

**Arsen**, Spektrum (H. Kayser und C. Runge) 185 R.

**Arsensäure**, Reduktion durch Einwirkung von Kaliumbromid und Salzsäure (F. A. Gooch und J. K. Phelps) 123.

**Atomgewicht** einfacher Körper in Beziehung zur Dichte (F. Pisani) 186 R.

**Avalit** (S. M. Losanitsch) 203 R.

## B.

**Baryum**, stickstoffwasserstoffsäures (Berthelot und Matignon) 104 R.

**Berylliumsalze**, Verhalten gegen Quecksilberoxyd (E. F. Smith und Heyl) 89.

**Bessemerprozefs**, basischer: Rolle des Schwefels (J. E. Thompson) 367 R.

**Blei**, Atomrefraktion (A. Ghira) 277 R.

— Fällung durch Blei aus Bleinitrat (J. B. Senderens) 107 R.

— kalorimetrische Bestimmung geringer Mengen (E. Russel Budden und H. Hardy) 438 R.

— Metallurgie (J. B. Hannay) 112 R.

— Spektrum (H. Kayser u. C. Runge) 185 R.

— volumetrische Bestimmung (H. H. Alexander) 112 R.

— s. u. Legierungen, dreifache.

**Bleiacetat**, neutrales und basisches Verhalten gegen Natriumkarbonat, -sulfat und -phosphat in Abwesenheit von Zucker (A. Bornträger) 367 R.

**Bleidisulfat** (Brauner) 11.

**Bleioxyd**, Verhalten gegen Natrium-superoxyd (M. Höhnelt) 107 R.

**Bleioxyd**,  $Pb_3O_4$  (Boh. Brauner) 2.

**Bleitetraacetat** (Hutchinson und Pollard, Jacquelin) 1 C.

**Bleitetrachlorid** (Friedrich) 1 C.

**Bleitetrafluorid**, Darstellung (Brauner) 9.

**Blei-Zinnlegierungen**, Vorgänge beim Umschmelzen derselben (B. Wiesengrund) 185 R.

- Boleït (E. Mallard) 196 R.  
 — künstliche Darstellung (C. Friedel) 196 R.  
 Borax, Flüchtigkeit (S. Waldbott) 432 R.  
 — Verhalten und Zusammensetzung (Lyman F. Kebler) 429 R.  
 Borsilicium (Moissan) 363 R.  
 Brechungsindex, Ermittlung auch bei nichthomogenen Flüssigkeiten (T. H. Littlewood) 101 R.  
 Brennstoffe, Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation derselben (H. Tischauer) 194 R.  
 Brom, Trennung von Chlor (R. Engel) 111 R.  
 Bromate, Isomorphie mit Nitraten, Chloraten, Jodaten zweiwertiger Elemente (H. Traube) 103 R.  
 Bromwasserstoffsäure, Nachweis (A. Villiers und M. Fayolle) 111 R. 284 R.  
 Bücherbesprechungen: Analytische Chemie des Vanadins von Valerian von Klecki 121.  
 — Chemie, anorganischer Teil, von Jos. Klein 206.  
 — Handbuch der anorganischen Chemie von O. Dammer 207.  
 — Handbuch der Photographie von H. W. Vogel 207.  
 — Katechismus der Chemie von H. Hirzel 207.  
 — Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative par L. L. De Koninck 120.  
 — Repetitorium der Chemie von Carl Arnold 206.

C.

- Cadmium, Bestimmung (M. Muspratt) 110 R.  
 — Bestimmung als Cadmiumoxyd durch Quecksilberoxyd (Muspratt, Smith und Heyl) 83.  
 — Spektrum bei verschiedenen Temperaturen (J. M. Eder u. E. Valenta) 359 R.

- Cadmium, Trennung von Silber (E. F. Smith und Henry E. Spencer) 440 R.  
 — s. u. Legierungen, dreifache.  
 Cadmiumsalzlösungen, Brechungs-exponenten (B. de Muynck) 430 R.  
 Cäsiumchlorid, Flüchtigkeit beim Eindampfen (G. H. Bailey) 275 R.  
 Cäsiumferribromid (P. T. Walden) 336.  
 Cäsiumferriochlorid (P. T. Walden) 331. 334. 335.  
 Calamin (J. H. Pratt) 369 R.  
 Calciumbromid, Wassergehalt (Ch. O. Curtmann) 432 R.  
 Calciumchloridlösungen, Dichten (Sp. U. Pickering) 100 R.  
 Calciumjodid, Wassergehalt (Ch. O. Curtmann) 432 R.  
 Calciumorthoplumbat, Verhalten gegen Säuren und Wasser (G. Kassner) 435 R.  
 Calciumsalze, basische (Tassily) 361 R.  
 Calciumsulfat s. u. Gyps.  
 Caswellit, veränderter Biotit von Franklin Furnace (Alb. H. Chester) 201 R.  
 Cemente, hydraulische Prüfung (W. H. Stanger und B. Blount) 367 R.  
 Cementstahl (Behrens und van Linge) 446 R.  
 Cer, qualitativer Nachweis (Dennis und Magee) 256, (Gibbs, Hartley, Lecoq de Boisbaudran, Cleve, Sonnenschein) 256 C, (Plugge) 257 C.  
 Cerchlorür (L. M. Dennis und W. H. Magee) 258; (Jolin, Lange) 261 C.  
 Cererde, Trennung von anderen Erden (Mosander, Popp, Jolin, Gibbs, Zschiesche, Winkler, Welsbach, Bunsen) 251 C, (Brauner, Derby, Pattinson und Clark) 252 C, (L. M. Dennis und Magee) 250.  
 Cerhydroxyde (Popp, Rammelsberg, Hermann, Stapf, Cleve, Lecoq de Boisbaudran. L. M. Dennis und W. H. Magee) 262.

Certetrafluorid (Boh. Brauner) 1 C.  
 Cerussit (J. H. Pratt) 369 R.  
 Chalcosin von Montecatini (G. Boeris) 204 R.  
 Chlor, Darstellung für Laboratoriumszwecke (F. A. Gooch und D. Albert Kreider 17.  
 — technische Herstellung nach dem Ammoniaksodaprozess (F. Bale) 114 R.  
 — Trennung von Brom (R. Engel) 111 R.  
 — Wirkungsweise bei Gegenwart konz. Schwefelsäure (C. H. Darling) 106 R.  
 Chlorate, Isomorphie mit Nitraten, Bromaten und Jodaten zweiwertiger Elemente (H. Traube) 103 R.  
 Chloroboracite, künstliche (G. Rousseau und H. Allaire) 196 R.  
 Chlorwasserstoffsäure, Nachweis mit Anilin (A. Villiers und M. Fayolle) 189 R.  
 Chondroit, Zusammensetzung (S. L. Penfield und W. T. H. Howe) 117 R.  
 Chromkaliummolybdat aus Kaliumbichromat und Molybdänsäure (R. H. Bradbury) 46.  
 Chromkarbid (Moissan) 362 R.  
 Chromoxyd, ameisensaures (C. Häufsermann) 436 R.  
 Chromoxydverbindungen, molekulare Umwandlungen (A. Recoura) 187 R.  
 Chromsilicium (Moissan) 363 R.  
 Chromstahl, (Behrens und van Linge) 446 R.  
 Cumengeit (E. Mallard) 196 R.  
 Cyan — Flamme desselben (Arthur Smithells und Frankland Dent, 281 R.  
 Cyankalium, Verhalten zu Gold, anderen Metallen und Mineralien (G. A. Goyder) 285 R.

#### D.

Dampfdichtebestimmung und Verfahren ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evakuieren (C. Schall) 192 R.  
 Datholith von Algier (L. Gentil) 177 R.  
 Destillation, fraktionierte: Methode dargestellt durch Untersuchung des

Kerosens (J. Alfred Wanklyn und W. J. Cooper) 101 R.  
 Diazomethan (H. v. Pechmann) 281 R.  
 Dielektrizitätskonstanten, Bestimmung (W. Nernst) 278 R.  
 Dimethylarsin (Arth. W. Palmer) 105 R.  
 Diopsid von Zöptaw (H. Graber) 370 R.  
 Diphenylselenid und Derivate (F. Krafft und R. E. Lyons) 282 R.  
 Diphenyltellurid (F. Krafft und R. E. Lyons) 283 R.  
 Dissoziation, elektrolytische; Theorie (S. Tanatar) 428 R.  
 Dolomit, Bildung desselben und dolomitischer Kalkorganismen (A. G. Högbom) 119 R.  
 Drehung, spezifische; Ermittlung nach der Methode von Kanonnikow (A. Panormow) 430 R.  
 Drehungsvermögen aktiver Körper, Bezeichnung (H. Landolt) 101 R.  
 — organischer Substanzen, beeinflusst durch Temperatur (Percy Frankland und John Mac Gregor) 277 R.  
 Druck, osmotischer; Beziehung zwischen diesem und Oberflächenspannung (B. Moore) 429 R.  
 — von Lösungen endlicher Konzentration (Thomas Ewen) 275 R.

#### E.

Eis, Dampfspannung (Regnault) 171 C.  
 Eisen, Analyse: Kohlenstoffbestimmung (L. Schneider) 113 R.  
 — — kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen (E. Russel Budden u. H. Hardy 438.  
 — — Trennung von Mangan durch Quecksilberoxyd (E. F. Smith u. Heyl) 88.  
 — — elektrolytische Trennung von Zink (G. Vortmann) 192 R.  
 — — s. u. Kohlenstoff, Phosphor.  
 — Veränderung beim Abschrecken (G. Charpy) 194 R.  
 — Vorkommen des Phosphors in demselben (Jüptner v. Jonstorff) 113 R.



Eisen, altes schottisches (Margaret D. Dougal) 287 R.  
 Eisenkarbid (J. O. Arnold u. A. A. Read) 284 R.  
 Eisenchlorid, Schnelligkeit der Reduktion durch Zinnchlorür (Louis Kahlenberg) 185 R.  
 Eisendrähte, Periodenwechsel elektrischer Wellen in denselben (John Trowbridge) 428 R.  
 — Wellenlängen für Elektrizität in denselben (Charles E. St. John) 428 R.  
 Eisenglanz von Viel-Salm (Aug. Collon) 200 R.  
 Eisenoxydul, Bestimmung in Silikaten (J. H. Pratt) 285 R.  
 Eisenphosphat und -phosphid, analytische Eigenschaften (L. M. Dennis u. B. S. Cushman) 446 R.  
 Eisenverbindungen s. a. u. Ferri- und Ferro-.  
 Eisenvitriol, zinnhaltiger von Laurion (Leop. Michel) 199 R.  
 Elektrolyse: Benutzung in der Bleicherei, Färberei und Druckerei (F. Goppelroeder) 191 R.  
 — Ziele (F. Oettel, F. Vogel) 190 R.  
 — Zukunft (W. Ostwald) 191 R.  
 — für quantitative Bestimmungen (Alex. Classen) 439 R.  
 — Rüdorffs Methoden (H. Thomälen) 439 R.  
 — technische (A. Coehn) 191 R.  
 — Element, neues, galvanisches mit neuer Depolarisationsflüssigkeit 192 R.  
 — Sekundärelemente, thermochemische Vorgänge in denselben (Franz Streintz) 185 R.  
 — Stromdichte, Einfluss auf den Verlaufelektrochemischer Reaktionen (F. Oettel) 191 R.  
 Elektrolyte, Leitfähigkeit derselben in Abhängigkeit vom Druck (J. Fanning) 278 R.  
 Element, neues, im Bauxit? (K. J. Bayer) 434 R.  
 — — gasförmiges in der Atmosphäre 431 R.

Elemente, Volumänderung beim Schmelzen derselben (M. Toepler) 430 R.  
 Enargit, Krystallform (L. V. Pirsson) 117 R.  
 Erdalkalikarbonate, titrimetrische Bestimmung (C. Kippenberger) 439 R.  
 Eruptivgesteine (H. O. Lang) 119 R.  
 Evansit von Tasmanien (Henry G. Smith) 199 R.

## F.

Fällungen, fraktionierte (Theodor Paul) 101 R.  
 Ferriacetat, Verhalten zu Kaliumjodid und Jodwasserstoff (Karl Seubert und Rud. Rohrer) 394.  
 Ferriphosphat, Verhalten bei der Dialyse (E. M. Schneider) 386, 387.  
 Ferrisulfat, Einwirkung auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff (Karl Seubert und R. Rohrer) 137.  
 Ferrobromid, Hydrat (Th. Volkmann) 437 R.  
 Ferrochrom (Behrens und van Linge) 446 R.  
 Ferrojodid, Hydrat (Th. Volkmann) 437 R.  
 Ferrosulfat, Verhalten zu Calcium- und Magnesiumkarbonat (J. W. Richards) 280 R.  
 Flüssigkeiten, Zähigkeit (Owen Glynne Jones) 101 R.  
 — gemischte; Oberflächenspannung (W. Sutherland) 276 R.  
 — Volumbestimmung oberhalb der kritischen Temperatur (P. de Heen) 185 R.  
 Flüssigkeitsmolekül, Komplexität und Dissoziation (W. Ramsay) 429 R.  
 Fluor, aus Kaliumfluorid-Bleitetrafluorid (Brauner) 8.  
 — Dampfdichte (Boh. Brauner) 12.  
 — freies, (Boh. Brauner) 1.  
 Fluoreszenzerscheinungen (Edg. Buckingham) 102 R.  
 Fluorplumbate, (Bohusl. Brauner) 1.

Fluorverbindungen, krystallisierte und wasserfreie (C. Poulenc) 107 R.  
Fluß, feuriger und Silikate (F. Knapp) 445 R.

## G.

Gasaustausch zwischen lebenden Wesen und der umgebenden Atmosphäre; Methode der Untersuchung (M. Berthelot) 187 R.  
Gase, Diffusion (W. Sutherland) 276 R.  
— Erhitzung mittelst Elektrizität (J. Janssen) 101 R.  
— Löslichkeit derselben in Beziehung zu der Zähigkeit des Lösungsmittels (T. G. Thorpe und J. W. Rodger) 275 R.  
— Oxydationserscheinungen und Eigenschaften (Francis C. Phillips) 365 R.  
— Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet durch Volumenänderung (M. von Recklinghausen) 276 R.  
— Volumenbestimmung oberhalb der kritischen Temperatur (P. de Heen) 185 R.  
— verdünnte, Beziehungen von Druck, Volum und Temperatur derselben (E. C. C. Baly und William Ramsay) 427 C.  
Gasketten, Studien über dieselben (F. J. Smale) 275 R.  
Gesteine, böhmische, Analysen (J. E. Hibs) 201 R.  
Gesteinsanalyse (M. Dittrich) 201 R.  
Gismondin aus Basalt von Chabanne (F. Gonnard) 198 R.  
Glas, Härteskala (W. Nickls) 445 R.  
— Verhalten zu Aluminium (Ch. Margot) 366 R.  
— Verhalten zu Säuren (F. Förster) 442 R.  
— Verwitterung und Zersetzung durch Wasser (F. Förster) 444 R.  
Gläser, gefärbte und farblose, Absorptionsspektrum mit Rücksicht auf das Ultraviolett (J. M. Eder und E. Valenta) 185 R.

Gold, Gewinnung in Witwatersrandt Transvaal (H. de Mosenthal) 367 R.  
— — (Mac Arthur-Forrest-Prozess) (Alb. Brand) 113 R.  
— Vorkommen in Colorado (H. W. Turner) 200 R.  
— — in Erzen des Cripple Creek-district Colo. (Rich. Pearce) 19 R.  
— in moosähnlichen Formen (A. Liversidge) 200 R.  
— in Quarz und Kalspatadern (A. Liversidge) 200 R.  
— hexagonale Formen (A. Liversidge) 200 R.  
— Körner und Klumpen: Entstehung (A. Liversidge) 200 R., 284 R.  
— Verlust während des Verschlackungsprozesses (W. G. Mason und J. W. Bowman) 195 R.  
— mit metallischem Moiré (A. Liversidge) 113 R., 200 R.  
Goldkrystalle die Quecksilber enthalten (Th. Wilm) 108 R.  
Granatgruppe, Chemie (H. Schaerr) 369 R.  
Graphit, aus Metallen erhalten. Physikalische Eigenschaften (H. N. Warren) 281 R.  
Graphitschiefer von Co. Donegal (R. J. Moss) 200 R.  
Gyps, Löslichkeit (A. Potilitzin) 432 R.  
— Bedingungen und Ursachen der Erhärtung (A. Potilitzin) 433 R.  
— Synthese (A. Gorgeu) 197 R.  
— von Sicilien, Flüssigkeitseinschlüsse. (H. Sjögren) 118 R.  
Gypsinkrustationen in Höhlen, Bildung (G. P. Merrill) 370 R.

## H.

Halogene, elektrolytische Bestimmung (G. Vortmann) 190 R.  
Herderit, Krystallform (S. L. Penfield) 117 R.  
Hüttenprodukte, krystallisierte (F. v. Sandberger) 200 R.  
Humit, Zusammensetzung (S. L. Penfield und W. T. H. Howe) 117 R.

- Humit, fluorfreier (Paul Jannasch und James Locke) 92.  
 Hydroxylamin, freies, Darstellung (J. W. Brühl) 105 R.  
 — Einwirkung auf salpetrige Säure (W. Wislicenus) 282 R.

## J.

- Jadeit von Mogoung (Oliver C. Farrington) 369 R.  
 Jod, Bestimmung (A. Villiers und M. Fagolle) 284 R.  
 — Farbe seiner Lösungen in Beziehung zu dem Brechungsexponenten der Lösungsmittel (Gauthier und Charpy, Krüss und Thiele, Rigolott) 64.  
 — Farbenänderung seiner Lösungen mit der Temperatur (Krüss und Thiele) 64.  
 — Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff (H. Actowski) 276 R.  
 — Molekulargröße in Lösungen (Paternò und Nasini, Loeb, Gauthier und Charpy, Krüss und Thiele) 59.  
 — Verbindungen desselben mit Lösungsmitteln (Beckmann, Krüss und Thiele) 63.  
 — Verhalten gegen Natriumsuperoxyd (M. Hoehnel) 107 R.  
 Jodate, Isomorphie mit Nitraten, Chloraten, Bromaten zweiwertiger Elemente (H. Traube) 103 R.  
 Joddampf, Molekulargröße (E. Thiele) 52 C.  
 Jodlithium-Jodblei, Pentahydrat desselben (A. Bogorodsky) 435 R.  
 Jodoniumbasen (Christoph Hartmann und V. Meyer) 284 R.  
 Jodsäure, Verhalten zu Reduktionsmitteln (Charlotte F. Roberts) 283 R.  
 Jodstärke, blaue (Charlotte F. Roberts) 285 R.  
 Jodwasserstoffsäure, Darstellung (Loth. Meyer) 146 C.  
 — Verhalten zu Ferriacetat 394, zu Ferrisulfat (Karl Seubert und R. Rohrer) 137.

## I.

- Isomorphe Salze, Schmelzpunkt von Gemischen solcher (F. W. Küster) 429 R.  
 Isomorphismus. Beiträge zur Kenntnis desselben IX. XXIII: Über den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit (J. W. Retgers) 102 R.

## K.

- Kalium, Bestimmung in Düngern und deutschen Kalisalzen (N. Robinson) 441 R.  
 — Neue Bestimmungsmethode (E. Lungwitz) 438 R.  
 — Spektrum bei verschiedenen Temperaturen (J. M. Eder und E. Valenta) 359 R.  
 — Amide (Arthur W. Titherley) 280 R.  
 Kaliumammonium, Verhalten zu Phosphorwasserstoff (A. Joannis) 434 R.  
 Kaliumbromat, Verhalten in der Hitze (Ernest H. Cook) 283 R.  
 Kaliumbromid, Verhalten zu Arsensäure (F. A. Gooch und K. J. Phelps) 123.  
 Kaliumchlorat, Fabrikation (Desiré Korda) 192 R.  
 — Herstellung auf elektrolytischem Wege (C. Häufsermann und W. Naschold) 440 R.  
 — Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure (Gooch und Kreider) 18, (Pebal) 17 C., (Schachert) 17 C.  
 Kaliumchlorid, in Krystallen (Ludw. Wulff) 103 R.  
 — Feuchtigkeit beim Eindampfen (G. H. Bailey) 275 R.  
 Kaliumchlorochromat, zur Kenntnis desselben (G. Herfeldt) 187 R.  
 Kaliumchromate, Verhalten zu Molybdänsäure (Rob. H. Bradbury) 43.  
 Kaliumfluorid - Bleitetrafluorid (Trikalium-Monohydro-Orthoplumbat,  $3\text{KFl.HFl.PbFl}_4$ ) (Boh. Brauner) 3.



**Kaliumfluorid-Certetrafluorid** (Boh. Brauner) 1 C.  
**Kaliumhydrotartrat**, Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke (J. A. Roelofsen) 188 R.  
**Kaliumferrichlorid** (P. T. Walden) 331, 334.  
**Kaliumferriferrobromid** (P. T. Walden) 337.  
**Kaliumjodat**, Verhalten in der Hitze (Ernest H. Cook) 283 R.  
**Kaliumjodid**, Verhalten zu Ferriacetat 394, zu Ferrisulfat (Karl Seubert und R. Rohrer) 137.  
**Kaliumkupferbromid** (Paul Sabatier) 107 R.  
**Kaliummolybdänsulfit** (A. Rosenheim) 179.  
**Kaliumperchlorat**, Vorkommen in Salpeter (C. Häufsermann, V. Panatović) 441 R.  
**Kaliumpermanganat**, Einstellung (Ch. F. Roberts) 439 R.  
**Kalk**, Bestimmung und Anwendung auf Cement- und Thonindustrie (K. v. Radlowski) 445 R.  
**Kalke**, merglige, Zusammensetzung (H. le Chatelier) 118 R.  
**Kalomel**, s. Quecksilberchlorür.  
**Kamarezit** (Bas. Kupfersulfat) (K. Busz) 199 R.  
**Kathodenstrahlen**, Einwirkung auf einige Salze (E. Goldstein) 360 R.  
**Kentrolit** (G. Nordenskiöld) 203 R.  
**Klinohumit**, Zusammensetzung (S. L. Penfield und W. T. H. Howe) 117 R.  
**Knopit** (Metatitanat von Calcium und Cer) (P. J. Holmquist) 118 R.  
**Kobalt**, Bestimmung durch Quecksilberoxyd (Smith und Heyl) 85.  
 — Bestimmung nach der Oxalatmethode Classens (G. Nass) 364 R.  
 — elektrolytische Trennung von Zink (G. Vortmann) 192 R.  
**Kobaltverbindungen**, ammoniakalische (J. M. Jörgensen) 289, 299, 316.

**Kobaltverbindungen**, ammoniakalische: Aquotetramminxanthokobaltchlorid 292.  
 — — basisches 295.  
 — Aquotetramminxanthokobaltbromid 296.  
 — Aquotetramminxanthokobaltchlorid-Platinchlorürdoppelsalz 298.  
 — — Goldchloriddoppelsalz 298.  
 — — Diamminkobaltnitrit 299.  
 — Aquotetramminxanthokobaltnitrat 297.  
 — Aquotetramminxanthokobaltoxalat 299.  
 — Aquotetramminxanthokobaltsulfat 297.  
 — Dinitrotriamminkobaltsalze, Darstellung und Konstitution 299.  
 — Dinitrotriamminkobaltchlorid 310.  
 — — bromid 315.  
 — — sulfat 315.  
**Kohlendioxyd**, Bestimmungsmethode für das in der Luft enthaltene (Fl. Kratschmer und E. Wiener) 437 R.  
 —, Bildung durch abgeschnittene Pflanzenblätter (M. Berthelot und G. André) 157 R.  
 — festes: Eigenschaften (L. Bleekrode) 281 R.  
 — Spezifische Wärme desselben als Funktion der Temperatur (J. Joly) 276 R.  
**Kohlensäurehydrat** (P. Villard) 361 R.  
**Kohlensäurespektrum**, ultrarotes (F. Paschen) 430 R.  
**Kohlenstoff**, Bestimmung in Eisen und Stahl (G. Lunge und A. Lwoff) 194 R.  
 — Bericht einer vom Verein deutscher Eisenhüttenwerke eingesetzten Kommission zur Prüfung der zur Bestimmung desselben vorgeschlagenen Methoden 194 R.  
 — s. Aluminium, Schwefelsäure.  
**Kohlenstoffelektroden**, Abweichungen in den Spektren derselben und über den Einfluß einer Substanz auf das Spektrum einer anderen (W. N. Hartley) 277 R.

# Kryoskopische Bestimmungen:

Das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche mit dem Lösungsmittel ähnliche Zusammensetzung haben (F. Garelli und C. Montemartini) 429 R.

— Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte (H. C. Jones) 429 R.

Krystallographie, Grundgesetz (E. v. Fedorow) 103 R.

Kupfer, Analyse (Harry F. Keller) 287 R.

— Bestimmung des Arsens in demselben (F. Platten) 113 R.

— Bestimmung des Arsengehaltes (F. A. Gooch und H. J. Moseley) 127.

— elektrolytische Bestimmung in ammoniakalischer Lösung (F. Oettel) 440 R.

— kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen (E. Russel Budden und H. Hardy) 438 R.

— Gewinnung durch Elektrolyse (E. Cohen) 190 R.

— Lagerstätten in Toscana (B. Lotti) 205 R.

— Trennung von Quecksilber und Silber (E. F. Smith und Henry E. Spencer) 440 R.

— s. u. Silber-Kupferlegierungen.

— des Handels, Bestimmung der Verunreinigungen (Bertram Blount) 195 R.

Kupferbromid, Absorptionsspektrum (Paul Sabatier) 107 R., 187 R.

— bromwasserstoffsäures, Absorptionsspektrum (Paul Sabatier) 107 R., 187 R.

Kupfererz aus den Minen von Singhbhoom in Indien (H. Harris) 113 R.

Kupferkies, Vorkommen (J. H. L. Vogt) 205 R.

## L.

Lanthansalze, Verhalten zu Quecksilberoxyd (E. F. Smith und Heyl) 89.

Leadhillit von Missouri (L. V. Pirsson und H. L. Wells) 369 R.

Legierungen, dreifache. VIII. Aluminium, Kadmium und Zinn-Aluminium, Antimon und Blei-Aluminium, Antimon und Wismutlegierungen (C. R. Alder Wright) 113 R.

Leitfähigkeit, elektrische, schwach dissoziierter Stoffe, nach Kohlrausch untersucht (M. Wildermann) 100 R.

— molekulare, Abnahme bei einigen starken organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohol (C. Schall) 278 R.

Lithium, Amide (Arthur W. Titherley) 280 R.

Lithiumbromid, Trihydrate (A. Bogorodsky) 431 R.

Lithiumchlorid, Feuchtigkeit beim Eindampfen (G. H. Bailey) 275 R.

Lithiumchlorid, Trihydrate (A. Bogorodski) 431 R.

Lösungen, Dissoziationstheorie (A. Schlamp) 101 R.

— wässrige, verdünnte: Dichtigkeit derselben (F. Kohlrausch und W. Hallwachs) 429 R.

Lösungsmittel, organische; Verhalten zu verschiedenen Körpern (Wl. Timofejew) 430 R.

Luft, Elektrifikation (Lord Kelvin und Magnus Maclean) 278 R.

## M.

Mafsanalyse, Beiträge (B. Reinitzer) 438 R.

Magnesia, alkalimetrische Bestimmung (C. Kippenberger) 439 R.

Magnesium, Bestimmung nach der Oxalatmethode Classens (G. Nass) 364 R.

— qualitativer Nachweis (P. Schottländer) 343.

Magnesiumbromid, Dekahydrat (J. Panfilow) 432 R.

Magnesiumnitrit (L. Spiegel) 432 R.

Magnetostibian (Mangano - Ferroantimonat) L. J. Jgelström 204 R.

Mangan, Bestimmung nach der Oxalatmethode Classens (G. Nass) 364 R.

- Mangan, Bestimmung als Oxydoxydul mittels Quecksilberoxyd (Smith und Heyl) 85.
- Spektren bei hohen Temperaturen (W. N. Hartley) 217 R.
  - Trennung von Eisen durch Quecksilberoxyd 88, von Zink 89 (E. F. Smith und Heil)
- Manganin, thermoelektrische Eigenschaften (B. O. Pearce) 440 R.
- Manganstahl (H. Le Chatelier) 446 R.
- Manganstickstoffverbindungen (O. Prelinger) 436 R.
- Markasit, chemisches Verhalten (Amos P. Brown) 204 R.
- Melanotikit (G. Nordenskiöld) 203 R.
- Mergel, Wertbestimmung für hydraulische Zwecke durch Analyse (G. Lunge und M. Schocher-Tscherny) 368 R.
- Metalle, Fällbarkeit durch mit Wasserstoff belad. Platin (B. Neumann) 111 R.
- Lösungstension (H. C. Jones) 101 R.
  - Mechanismus der elektrischen Leitung in denselben (Charles V. Beutow) 286 R.
  - Potentialdifferenzen zwischen denselben und Elektrolyten (V. Rothmund) 427 R.
  - Verhalten zu Stickoxyd (F. Emich) 435 R.
  - Metalloxyde, -sulfide, -hydroxyde u. -halogenide, Krystalltypen (F. Rinne) 277 R., 370 R.
- Metallammoniakverbindungen, Konstitution (A. Werner und A. Miolati) 278 R.
- Metallbasen, zusammengesetzte (N. Kurnakow) 108 R.
- Meteoreisen, Studien III (E. Cohen) 203 R.
- von Moonby (John C. H. Mingaye) 201 R.
- Meteorit von Beaver Creek (E. E. Howell und W. F. Hillebrand) 201 R.
- von Zabrodje, chemische Zusammensetzung (P. Melikoff und L. Pissarewsky) 201 R.
- Milosin (S. M. Losanitsch) 203 R.
- Mineralfundstätten von Zöbtau (Fr. Kretschmer) 199 R.
- Mineralien des Plateau Central (F. Gounard) 199 R.
- Frankreichs und von Neukaledonien (A. Lacroix) 198 R.
- Mineralogische Beiträge (A. Hamburg, H. Traube) 202 R.
- (A. Frenzel, E. v. Fedorow) 199 R.
- Mischkrystalle, isomorphe (H. Ambronn und M. le Blanc) 360 R.
- Mischungen, isomorphe; Gefrierpunkte (Fel. Garelli) 428 R.
- Mitteilungen aus den Annalen der Zentralpalate für Masse und Gewichte 115 R.
- Molekülkomplexe und kryoskopisches Verhalten von Flüssigkeitsgemengen (E. Paterno und Cl. Montemartini) 428 R.
- Molekulargewicht, Beziehung zur Dichte (F. Pisani) 186 R.
- Molekularverbindungen, Verhalten besonders in Bezug auf den Gefrier- und Siedepunkt ihrer Lösungen (Krüss und Thiele) 74.
- Molybdänamide (Hermann Flech u. Edg. F. Smith) 351.
- Molybdändioxyd, Einwirkung auf Silbersalze (Edg. F. Smith u. Owen L. Shinn) 47.
- krystallisiertes, Darstellung (Mauro und Panebianco) 47.
- Molybdänsäure, Verhalten zu Kaliummono- und Kaliumbichromat (Rob. H. Bradbury) 43.
- Molybdänsulfite (Péchar, A. Rosenheim) 176.
- Monoäthylphosphorsäure (J. Cavalier) 187 R.

## N.

- Natrium, Amide (Arthur W. Titherley) 280 R.
- Spektrum bei verschiedenen Temperaturen (J. M. Eder u. E. Valenta) 359 R.



Natrium, Verhalten zu Phosphorwasserstoff (A. Joannis) 434 R.  
 Natriumchlorat, Dimorphie (J. W. Retgers) 186 R.  
 Natriumchlorid, Feuchtigkeit beim Eindampfen (G. H. Bailey) 275 R.  
 Natriumfluorid, Feuchtigkeit (J. Waldbott) 432 R.  
 Natriumhydrosulfit, Bestimmung mit Ferrieyankalium (M. E. H. Ekker) 189 R.  
 Natriummolybdänsulfit (A. Rosenheim) 181.  
 Natriummolybdate, Einfluß auf das Drehungsvermögen der Rhamnose (D. Gernez) 187 R.  
 Natriumpyrophosphat (Th. Salzer) 431 R.  
 Natriumsuperoxyd, Anwendung in der Analyse (Osk. Kassner) 110 R.  
 — zum Aufschließen von Pyriten (C. Glaser) 446 R.  
 — Verhalten gegen Jod und Bleioxyd (C. H. Höhnelt) 107 R.  
 Natriumvanadat, Verhalten gegen gasförmige Chlorwasserstoffsäure (Edg. F. Smith u. Jos. G. Hibbs) 41.  
 Nephelin von Dungannon (B. J. Harrington) 203 R.  
 Nickel, Bestimmung durch Quecksilberoxyd (Smith und Heyl) 85.  
 — Bestimmung mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid (F. W. Schmidt) 285 R.  
 — Bestimmung nach der Oxalathmethode Classens (G. Nass) 264 R.  
 — innere Reibung (M. Cantone) 430 R.  
 — Trennung von Wismut durch Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und E. Rose) 438 R.  
 — Untersuchung (Th. Fleitmann) 446 R.  
 — Vorkommen im rheinischen Schiefergebirge (H. Laspeyres) 199 R.  
 — und seine Legierungen (Knutte Styffe) 367 R.  
 Nioboxyd, Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure 96, gegen Bromwasserstoffsäure 97, gegen Magnesium

97 (Edgar F. Smith und Philipp Maafs).

Nitramid (Johannes Thiele u. Arthur Lachmann) 282 R.

Nitrate, Isomorphie mit Chloraten, Bromaten, Jodaten zweiwertiger Elemente (H. Traube) 103 R.

Nitrosen, Untersuchung (G. Lunge) 224.

Nitrosylschwefelsäure, Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung (A. Gureman) 161.

## O.

Olivin von Juan Fernandez (Fr. Servat) 203 R.

Orthoklas von Dungannon (B. J. Harrington) 203 R.

Oxalsäure, Verhalten zu Licht (A. Richardson) 285 R.

Ozon, atmosphärisches (Em. Schöne) 49.

## P.

Palladium, Verhalten zu Wasserstoff (W. Ramsay) 276 R.

Paraxylol, als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen (E. Paterno u. C. Montemartini) 429 R.

Penfieldit (S. L. Penfield) 204 R.

Perchlorate, Nachweis neben Chloriden, Chloraten und Nitraten (F. A. Gooch und D. Albert Kreider) 13.

Percylit (E. Mallard) 196 R.

Perwoskit, Eigenschaften (A. des Cloizeaux) 199 R.

— Vorkommen (A. Lacroix) 199 R.

Phenakit von Saint-Christophe-en-Oisans (A. des Cloizeaux und A. Lacroix) 198 R.

Phosgenit von Monteponi (V. Goldschmidt) 117 R.

Phosphoniumjodid, Verhalten zu Chlor (J. C. Cain) 435 R.

Phosphor, Bestimmung (H. v. Jüptner) 364 R.

— Best. in Stahl etc. (James O. Handy) 193 R., (O. S. Doolittle) 193 R., (Chas. B. Dudley und F. N. Pease) 192 R.,

- 193 R., W. A. Noyes und E. D. Frohmann) 439 R.
- Phosphor, Verhalten zu Wasserstoff (Fourcroy und Vauquelin) 265 C.
- Phosphorescenz, Natur derselben (Herb. Jackson) 277 R.
- Phosphorpentachlorid, Verhalten zu Wolframtrioxyd (Hugo Schiff) 91.
- Phosphorpenoxyd (H. Biltz) 105 R.
- Phosphorsäure, Bestimmung (H. Pemberton jr.) 193 R.
- Bestimmungsmethode nach Pemberton verglichen mit anderen Methoden (Wm. C. Day und A. P. Bryant) 111 R.
- volumetrische Bestimmung (A. F. Hollemann) 194 R.
- Methoden zur Abscheidung als Alkaliphosphat aus Calcium- und Ferriphosphaten (E. A. Schneider) 386.
- citratlösliche, direkte Bestimmung (B. B. Rofs) 193 R.
- wasserlösliche, volumetrische Bestimmung in Superphosphaten nach Kallmann und Meisch (C. Glaser) 439 R.
- Phosphorwasserstoff, einfache Darstellungsmethode (J. W. Retgers) 265.
- Einwirkung auf Kalium- und Natriumammonium (A. Joannis) 434 R.
- Phosphorzinn, Analyse (Fr. L. Teed) 446 R.
- Platin, Form im Muttergestein (A. Inostranzeff) 119 R.
- Platinhalogenverbindungen, chemische und kalorimetrische Untersuchungen (L. Pigeon) 437 R.
- Platinoïd, thermoelektrische Eigenschaften (B. O. Peirce) 440 R.
- Pleochroismus, künstlich hervor-gebrachter; Verwendbarkeit desselben bei der Beobachtung der optischen Anomalien der pseudoregulären Substanzen (P. Gaubert) 186 R.
- Potasche, Wertbestimmung (Osc. Bernheimer) 439 R.
- Potential, thermodynamisches; Satz von demselben beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit An-

- wendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunktes (E. Riecke) 430 R.
- Pyrite, Aufschließen mit Natrium-superoxyd (C. Glaser) 446 R.
- Chemisches Verhalten (Amos P. Brown) 204 R.
- Schwefelbestimmung (Th. S. Glad-ding) 446 R.
- Nickelhaltiger von Murray Mine, Sudbury, Ontario (T. L. Walker) 117 R.

## Q.

- Quecksilber, Bestimmung bei Gegen-wart von Jod (M. Francois) 110 R., 363 R.
- Flüchtigkeit (Faraday) 167 C.
- Spektren (J. M. Eder und E. Valenta) 359 R.
- Trennung von Kupfer (E. F. Smith und Henry E. Spencer) 440 R.
- Quecksilberchlorid, Untersuchun-gen über die Flüchtigkeit des-selben (H. Arctowski) 167.
- Verhalten zu Silber (Chapman Jones) 106 R.
- s. Sublimatlösungen.
- Quecksilberchlorür, Molekular-gewicht (M. Fileti) 435 R., (Walter Harris und Victor Meyer) 280 R.
- Quecksilberoxyd, Verwendung in der Analyse (Berzelius, Smith und Heyl, Vollhard) 82.
- Quecksilberpikrat (R. Varet) 435 R.
- Quecksilbersulfid, Umwandlung des schwarzen in rotes und spezi-fische Wärme beider Körper (W. Spring) 371.

## R.

- Rauch, Heizkraft (R. R. Tatlock) 441 R.
- Reaktionen, Einfluß von Feuchtig-keit auf dieselben (H. Brereton) 279 R.
- durch mechanische Kraft (M. Carey Lea) 50, (W. Spring) 51.
- Regionalmetamorphosen, Bei-träge zur Lehre derselben (L. Milch) 120 R.

Rhamnose s. Ammonium- und Natriummolybdate.  
 Rotationsdispersion, Bestimmung mit Hilfe von Strahlenfiltern (H. Landolt) 360 R.  
 Rubidiumchlorid, Flüchtigkeit beim Eindampfen (G. H. Bailey) 275 R.  
 Rubidiumferribromid (P. T. Walden) 336.  
 Rubidiumferrichlorid (P. T. Walden) 331, 334.  
 Rubidiumferriferrobromid (P. T. Walden) 337.  
 Rutheniumnitrosochloride (J. Lewes Howe) 437 R.  
 Rutil, künstliche Darstellung mit Phosphorsalz (Bruno Doss) 370 R.

### S.

Salpeter, Gehalt an Perchlorat (C. Häufsermann, V. Panaotorié) 441 R.  
 Salpeterfrage (H. Polakowsky) 112 R.  
 Salpetersäure, Bestimmung, volumetrische (D. Monnier u. H. Auriol) 112 R.  
 — Bestimmung nach Schlösing in neuer Form (L. L. de Koninck) 189 R.  
 — Bestimmung im Wasser als Stickoxyd (A. Barillé) 112 R.  
 — Rückgewinnung aus den beiden Goldinquantationsproben fallenden Lösungen (E. Priwoznik) 195 R.  
 Salpetrige Säure, Verhalten zu Hydroxylamin (W. Wislicenus) 282 R.  
 Salzbildung in alkoholischer Lösung (Ch. M. van Deventer u. Ernst Cohen) 106 R.  
 Salzgemische, Elektrolyse u. Polarisation (L. Houllé) 365 R.  
 Salzhydrate und analoge Verbindungen, Dissoziation (H. Lescaeur) 104 R.  
 Salzlösungen, thermoelektrische Eigenschaften (G. Frederich) 278 R.  
 Salze, anorganische; Bindung des Wassers in denselben (B. Kosmann) 279 R.  
 — geschmolzene; Elektrolyse (Claude Vautin) 365 R.

Sauerstoff, Absorption durch abgeschnittene Pflanzenblätter (M. Berthelot und G. André) 187 R.  
 — Linienspektrum (B. Hasselberg) 185 R.  
 — Spektren bei hohen Temperaturen (J. Janssen) 101 R., 102 R.  
 Säuren, komplexe, anorganische (F. Kehrmann) VII. Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteomolybdänsäure von E. Böhm 406.  
 — (Ugo Alvisi) 436 R.  
 — starke, Volumenänderung bei deren Neutralisation durch Basen (E. Ruppin) 275 R.  
 Schalenblende von Mies in Böhmen (F. Beche) 370 R.  
 Scheelit im Granit von Predazzo (F. Becke) 370 R.  
 Schwefel, Bestimmung in organischen Substanzen (L. L. de Koninck und E. Nihoul) 188 R.  
 — Bestimmung in Pyriten (Th. S. Gladding) 446 R.  
 — geschmolzener; Zähigkeit (S. Brunhes und J. Dussy) 105 R.  
 Schwefelkies, Vorkommen (J. H. L. Vogt) 205 R.  
 Schwefelkiesabbrände, kupferhaltige, Verarbeitung (K. W. Jurisch) 367 R.  
 Schwefelsäure, Einwirkung auf Holzkohle (Giraud) 104 R.  
 — Gehaltsbestimmung (H. Droop Richmond) 112 R.  
 — Konzentration mit Ammoniumsulfat zur Zerstörung der Salpetersäure (G. Lunge und W. Abenius) 446 R.  
 Selen, Verhalten zu Wasserstoff unter Druck (H. Pelabon) 187 R.  
 Serpentin des Binnenthals, Wallis (L. Duparc und Mrazek) 199 R.  
 Siedetemperaturen: Prüfung von Dührings Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen (W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner) 277 R.  
 — Verteidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der korrespon-



- dierenden — gegenüber S. Young (Ulrich Dühring) 185 R.
- Silber, kolloïdales (E. A. Schneider) 339.
- metallisches, Lösungen (M. Carey Lea) 341.
- Rückgewinnung aus den bei den Goldinquantationsproben fallenden Lösungen (E. Priwoznik) 195 R.
- Trennung von Cadmium u. Kupfer (E. F. Smith und Henry E. Spencer) 440 R.
- Verhalten zu Quecksilberchlorid (Chapman, Jones) 106 R.
- s. u. Wismut-Silberlegierungen.
- Silberbromid, Löslichkeit in verschiedenen Körpern (E. Valenta) 190 R.
- Silberbromidammoniak (Joannis und Croizier) 187 R.
- Silberchlorid, Löslichkeit in verschiedenen Körpern (E. Valenta) 190 R.
- Silbercyanidammoniak (Joannis und Croizier) 187 R.
- Silberjodid, Löslichkeit in verschiedenen Körpern (E. Valenta) 190 R.
- Silberjodidammoniak (Joannis und Croizier) 187 R.
- Silber-Kupferlegierungen, Schmelzen derselben (Edward Matthey) 287 R.
- Silbernitrataammoniak (Joannis u. Croizier) 187 R.
- Siliciumchloroform (L. Gattermann und K. Weinlig) 281 R.
- Siliciumtetrachlorid, Darstellung (L. Gattermann und K. Weinlig) 281 R.
- Silikate, Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes (J. H. Pratt) 285 R.
- Silikooxalsäure (L. Gattermann und K. Weinlig) 281 R.
- Skolezit (F. Rinne) 118 R.
- Sodalith von Dungannon (B. J. Harrington) 203 R.
- Spaltung, magmatische (Helge Bäckström) 120 R.
- Stahl, (Siemens-Martin) (S. Kern) 113 R.
- für Federn von Wagen, Zusammensetzung (Sergius Kern) 286 R.
- Struktur (F. Osmond) 367 R.
- Stalagmit und Peles Haar aus einem Lavakessel des Kilauea (A. H. Phillips) 201 R.
- Stalaktiten, Bildung in Höhlen (G. P. Merrill) 370 R.
- Staurolith, Zusammensetzung und kohlige Einschlüsse desselben (S. L. Penfield und J. H. Pratt) 117 R.
- Steinkohlengrubenwässer, Zusammensetzung (J. König) 367 R.
- Steinsalz, Dispersion in Ultrarot (F. Paschen) 430 R.
- Zusammensetzung des rumänischen (Istrati) 367 R.
- Stickoxyd, Bestimmung (G. Lunge) 224 R.
- Darstellung (Carius, Emich) 221 C.
- Einwirkung auf Metalle bei höherer Temperatur (F. Emich) 435 R.
- Löslichkeit in flüssigem Stickstoffperoxyd (G. Porschnew) 240.
- Verhalten gegen Sauerstoff (Porschnew) 224, (Raschig) 219.
- Stickstoff, Anomalie bei seiner Dichtebestimmung (Lord Rayleigh) 105 R.
- Bestimmung auf nassem Wege in Nitraten, Nitro- und Nitrosokörpern (Martin Krüger) 285 R.
- — in Superphosphaten (M. Ullmann) 112 R.
- Dichtebestimmung (Lord Rayleigh) 282 R.
- Natur desselben (T. L. Phipson) 105 R.
- Stickstoffsäuren, Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen (G. Lunge und A. Lwoff) 363 R.
- Stickstofftrioxyd, Dampfdichte (G. Porschnew) 243.
- Dissoziation (M. Ramsay und Cundall) 209 C.
- Existenz in gasförmigem Zustande (G. Porschnew) 214.
- Reindarstellung (Streiff) 223 C.

Stickstofftrioxyd, Zur Kenntnis desselben (G. Lunge und G. Porschnew) 209.

Stickstoffwasserstoffsäure Salze (Berthelot und Vieille) 361 R.

Strahlstein von Ouro Preto, Brasilien (J. A. da Costa-Sena) 199 R.

Sublimatlösungen, Haltbarkeit (Léo Vignon) 186 R., 280 R. (E. Burker) 106 R., 361 R.

Sulfurylchlorid, Zersetzung (G. Carara und J. Zopellari) 276 R.

### T.

Talkähnliches Mineral (R. L. Packard) 369 R.

Tantaloxyd, Verhalten gegen Brom und Chlorwasserstoffsäure 97, gegen Aluminium, Magnesium 98, gegen Zink 99 (E. F. Smith und Phil. Maas).

Tellur, Vorkommen und Gewinnung (E. Prinvoznik) 200 R.

Tellursäure, jodometrische Bestimmung (Brauner, F. A. Gooch und J. Howland) 132.

Tetrabromkohlenstoff (Robineau und Rollin) 104 R.

Tetrajodkohlenstoff (Robineau und Rollin) 104 R.

Thallium, Atomgewicht (Ch. Lepierre) 104 R.

Thiohypophosphate (C. Friedel) 362 R.

Thionylchlorid, Verhalten zu anorganischen und organischen Verbindungen (Ch. Moureu) 362 R.

Thonerde, Fabrikation aus Thonen (J. Heibling) 445 R.

Thoriummetaoxyd und dessen Kristalle (James Locke) 345.

Topas, Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischem Verhalten (S. L. Penfield und J. C. Minor) 118 R.

Treibprozefs, elektrolytischer (W. Borchers) 190 R.

Türkis, Zusammensetzung (A. Carnot) 197 R.

Turmalin von New-Jersey (Arthur S. Eakle) 204 R.

### U.

Untersuchungen, krystallogr.-chemische XV. (A. Fock) 186 R.

### V.

Vanadinsäure, Reduktion durch Weinsäure und Titration in alkalischer Lösung durch Jod (P. E. Browning) 158.

Verbindungen, hydratisierte, Konstitution (B. Kosmann) 431 R.

### W.

Wasser, Einfluß auf die Krystallform von Verbindungen (S. Surawicz) 102 R.

— Lösungen in Alkohol, verdünnte: Siedepunkte (C. E. Linebarger) 430 R.

— reines (F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller) 100 R.

— spezifische Wärme bei konstantem Volumen (A. Bartoli) 430 R.

— spezifische Wärme, Variabilität derselben zwischen 0 und 32° (A. Bartoli und E. Stracciati) 429 R.

— Analyse: Bestimmung des Härtegrades nach Boudron und Boudet (Bomboletti) 445 R.

— — Bestimmungsmethoden für dasselbe in festen Substanzen (S. L. Penfield) 22.

— — vom Mississippistrom, Zusammensetzung (B. Frankforter) 444 R.

— — Zusammensetzung des Wassers aus der Nachbarschaft von Friedhöfen (J. A. Voelcker) 195 R.

— Zusammensetzung einer eigentümlichen Wasserprobe (T. L. Phipson) 287 R.

— Mineralwässer von Cheltenham (T. E. Thorpe) 287 R.

— Therme von Monte Irone in Albano (R. Nasini und F. Anderlini) 287 R.

Wasser, Seewasser als Depolarisationsmittel (P. L. Aslanoglou) 115 R.  
 Wasserspektrum, ultrarotes (F. Paschen) 430 R.  
 Wassergas in Amerika (F. Bredel, G. Lunge) 114 R.  
 Wasserstoff, Durchgang durch Palladium und durch denselben erzeugter Druck (W. Ramsay) 276 R.  
 — Potential (B. Neumann) 111 R.  
 — s. a. Selen.  
 Wasserstoffsuperoxyd, Vorkommen in der atmosphärischen Luft (Em. Schöne) 431 R.  
 — atmosphärisches (A. Bach, Em. Schöne) 103 R., 188 R.  
 Wawellit, Zusammensetzung (A. Carnot) 197 R.  
 Willemit, Krystallisation (S. L. Penfield) 117 R.  
 Willyamit von Broken Hill (Ew. F. Pittman) 198 R.  
 Wismut, Bestimmung in St. Andreasberg (W. Heintorff) 445 R.  
 — Bestimmung mit Quecksilberoxyd (E. F. Smith und Heyl) 87.  
 — Spektrum (H. Kayser und C. Runge) 185 R.  
 — Trennung von Nickel und Zink durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (P. Jannasch und E. Rose) 438 R.  
 — s. Antimon-Wismutlegierungen.  
 — s. u. Legierungen, dreifache.  
 Wismut-Silberlegierungen, Abtreiben (Ernest A. Smith) 286 R.  
 Wismutsubnitrate des Handels (M. P. Carles) 367 R.  
 Wolframeisen (Behrens und van Linge) 446 R.  
 Wolframstahl (Behrens und van Linge) 446 R.  
 Wolframttrioxyd, Verhalten zu Phosphorpentachlorid (Hugo Schiff) 91.

Z. anorg. Chem. VII.

Wulfenit in hemimorphen Krystallen (Ch. A. Ingersoll) 369 R.

## X.

Xiphonit (Gaët. Platania) 370 R.

## Z.

Zeolithe, Konstitution (F. W. Clarke) 267.

— aus dem Syenit des Plauenschen Grundes (F. Zschau) 212 R.

Zink, Bestimmung als Zinkoxyd durch Quecksilberoxyd (Smith und Heyl) 82.

— Bestimmung nach der Oxalatmethode Classens (G. Nass) 364 R.

— Trennung, elektrolytische, von Eisen und Kobalt (G. Vortmann) 192 R.

— Trennung von Mangan durch Quecksilberoxyd (E. F. Smith und Heyl) 89.

— Trennung von Wismut durch Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und E. Rose) 438 R.

Zinkerze, einheitliche Untersuchung (E. Jensch) 445 R.

Zinkoxyd in künstlichen Krystallen (Heinrich Ries) 369 R.

Zinkstaub, Wertbestimmung (C. Bach) 112 R.

Zinn, Atomrefraktion (A. Ghira) 277 R.

— kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen (E. Russel Budden und H. Hardy) 438 R.

— schneller Nachweis (M. G. Denigès) 364 R.

— Spektrum (H. Kayser und C. Runge) 185 R.

— Trennung von Antimon (Mengin) 438 R.

— s. Blei-Zinnlegierungen.

— s. u. Legierungen, dreifache.

Zinnchlorür, Verhalten zu Eisenchlorid (Louis Kahlenberg) 185 R.

Zinnhüttenprozesse 195 R.

Zinnober, Aphorismen über denselben (A. Schrauf) 205 R.



Zinnober, Synthese (J. A. Ippen) 197 R.

Zinnobererze (F. Janda) 195 R.

Zirkon (J. H. Pratt) 369 R.

Zirkonium, Trennung mit Schwefelsäure (Ch. Baskerville) 434 R.

Zirkoniumchloride (F. P. Venable) 434 R.

Zustand, kritischer (W. Ramsay) 275 R.

— kritischer; nebensächlicher Charakter desselben, experimentell bewiesen (P. de Heen) 185 R.

## Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R=Referat, C=Citat, B=Bücherbesprechung.

### A.

- Abenius, W., s. Lunge, G.  
 Alexander, H. H., Zur volumetrischen Bleibestimmung 112 R.  
 Allaire, H., s. Rousseau, G.  
 Aluisi, Ugo, Untersuchungen über komplexe unorganische Säuren 436 R.  
 Ambrohn, H. u. Le Blanc, M., Einige Beiträge zur Kenntnis der isomorphen Mischkristalle 360 R.  
 Anderlini, F., s. Nasini, R.  
 André, G., s. Berthelot.  
 Andrews, G. F., Notizen über Aluminium 445 R.  
 Arctowski, H., Über die Löslichkeit des Jod im Schwefelkohlenstoff und über die Natur dieses Lösungsphänomens 276 R.  
 — Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides 167.  
 Arnold, Carl, Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten 206 B.  
 Arnold, J. O. und Read, A. A., Die chemischen Beziehungen von Kohle und Eisen 284 R.  
 Aslanoglou, P. L., Seewasser als chemisches und mechanisches Depolarisationmittel für Batterien 115 R.  
 Auriol, H., s. Monnier, D.

### B.

- Bach, A., Über die Herkunft des Wasserstoffsuperoxydes in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen 103 R.  
 Bach, C., Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes 112 R.  
 Bäckström, Helge, Die Ursachen magmatischer Spaltung 120 R.  
 Bahr, Thoriumoxyd 345 C.  
 Bailey, G. H., Über die Verflüchtigung von Salzen während des Eindampfens 275 R.  
 Baker, H. Brereton, Einfluss der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzung 279 R.  
 Bakker, G., Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase 275 R.  
 Bale, F., Die technische Darstellung von Chlor nach dem Ammoniak-sodaprozesse 114 R.  
 Baly, E. C. C. und Ramsay, W., Versuche über die Beziehungen von Druck, Volumen und Temperatur verdünnter Gase 427 R.  
 Barillé, A., Bestimmung der Salpetersäure in Wasser als Stickstoffdioxid 112 R.  
 Bartoli, A., Über spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volumen 430 R.

- Bartoli, A. und Stracciati, E., Über die Variabilität der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 32° 429 R.
- Barus, Carl, Jetziger Stand der Forschung bei hohen Temperaturen 435 R.
- Baskerville, Ch., Trennung des Zirkoniums mit Hilfe von Schwefelsäure 434 R.
- Baumann, J. und Horn, William, Vakuumwasserbad für Temperaturen von 100° C und aufwärts 114 R.
- Bayer, K. J., Ein neues Element? 434 R.
- Becke, F., Scheelit im Granit von Predazzo, Schalenblende von Mies in Böhmen 370 R.
- Beckmann, Verbindungen des Jods mit seinen Lösungsmitteln 63 C.
- Behrens, H. und A. R. van Linge, Über Cementstahl, Ferrochrom, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl 446 R.
- Bernheimer, Oscar, Wertbestimmung der Potasche 439 R.
- Berthelot, Darstellung von Ammoniumnitrit 33 C.
- Über eine Methode zur Untersuchung des Gasaustausches zwischen lebenden Wesen und der umgebenden Atmosphäre 187 R.
- und André, G., Über die Bildung von Kohlensäure und die Absorption von Sauerstoff durch abgeschnittene Pflanzenblätter 187 R.
- und Matignon, Über stickstoffwasserstoffsäures Baryum 104 R.
- und Vieille, Untersuchungen über einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure 361 R.
- Berzelius, Darstellung von Ammoniumnitrit 33 C.
- Verwendung von Quecksilberoxyd in der Analyse 82 C.
- Biltz, H., Über Phosphorpentoxyd 105 R.
- Le Blanc, M., s. Ambronn, H.
- Bleekrode, L., Über einige Versuche mit festem Kohlendioxyd 281 R.
- Blount, Bertram, Bestimmung von Verunreinigungen im Kupfer des Handels 195 R.
- s. Stanger, W. H.
- Bodländer, G., Das Gasbaroskop, ein neuer Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen 365 R.
- Boeris, G., Über Chalcosin von Montecatini 204 R.
- Bogorodsky, A., Über das pentahydratische Doppelsalz des Jodlithiums-Jodbleis 435 R.
- Darstellung der Trihydrate des Chlor- und Bromlithiums 431 R.
- Bomboletti, A., Vermeidung der Fehlerquellen bei der hydrometrischen Analyse 445 R.
- Boot, M., Einige Verbesserungen an dem von M. Romyr zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angewendeten Apparat 441 R.
- Borchers, W., Elektrolytische Scheidung leicht schmelzbarer Metalllegierungen. Ein elektrolytischer Treibprozeß 190 R.
- Bornträger, A., Über das Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen kohlen-saures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Abwesenheit von Zucker 367 R.
- Bowman, J. W., s. Mason, W. G.
- Bradbury, Rob. H., Über die Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium 43.
- Brand, Albano, Über den Mac Arthur-Forrest-Prozeß 113 R.
- Brauner, Boh., Bleidisulfat 114.
- Fluoplumbate und freies Fluor 1.
- Certetrafluorid und Kaliumcertetrafluorid 1 C.
- Dampfdichte des Fluors 12.
- Herstellung reiner Cererde 252 C.
- Verhalten des Jods zu tellursauren Salzen 132 C.



- Bredel, F., Wassergas in Amerika 114 R.
- Br wster, Absorptionsspektren der Stickoxyde 216 C.
- Brown, Amos Peaslee, Vergleichende Studien über das chemische Verhalten von Pyrit und Markasit 204 R.
- Browning, P. E., Reduktion der Vanadinsäure durch Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung 158.
- Brühl, J. W., Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin 105 R.
- Brunhes, J. und Dussy, J., über die Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels 105 R.
- Buckingham, Edgar, über einige Fluoreszenzerscheinungen 102 R.
- Budden, E. Russel und Hardy, H., Vorläufige Notizen über kolorimetrische Bestimmung von minimalen Mengen Blei, Kupfer, Zinn und Eisen 438 R.
- Bunsen, Herstellung reiner Cererde 251 C.
- Burcker, E., über die Beständigkeit wässriger Sublimatlösungen 106 R., 361 R.
- Burgen, William T., Apparatzum Auffangen von Wasserproben in einiger Entfernung unter der Oberfläche 441 R.
- Burton, Charles V., über den Mechanismus der elektrischen Leitung; 1. Teil: Leitung in Metallen 286 R.
- Busz, Kamarezit, ein neues Mineral 199 R.
- Bryant, A. B., s. Day, Wm. C.

C.

- Cain, J. C., Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid 435 R.
- Cantone, M., über die innere Reibung des Nickels 430 R.
- Carius, Darstellung von Stickoxyd 221 C.

- Carles, M. P., Die Wismutsubnitrate des Handels 367 R.
- Carnot, A., Chemische Analyse von Wawelliten und Türkisen 197 R.
- Carrara, G. und Zoppellari, J., Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen. Zersetzung von Sulfurylchlorid 276 R.
- Cavalier, J., über Monoäthylphosphorsäure 187 R.
- Charpy, G., Veränderung von Eisen und Kohlenstoff beim Abschrecken 194 R.
- s. Gauthier.
- Chatelier, H., Le über die Zusammensetzung von mergeligen Kalken 119 R.
-  ber Manganstahl 446 R.
- Chester, Alb. H., Akanthit von Colorado 201 R.
- Caswellit, ein veränderter Biotit von Franklin Furnace, N. J. 207 R.
- Choina, S. s. Tanatar, S.
- Clarke, F. W., Die Konstitution der Zeolithe 267.
- Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 439 R.
- und Zahorski, Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid 1 C.
- Cleve, Cerhydroxyd 262 C.
- Nachweis des Cers 256 C.
- Thoriumoxyd 345 C.
- Cloizeaux, A. des, Neue Untersuchungen über die krystallographischen und optischen Eigenschaften des Perowskits 199 R.
- und Lacroix, A., Phenakit von Saint-Christophe-en-Oisans 198 R.
- Clowes, Frank, Die Zusammensetzung von Atmosphären, welche Flammen auslöschen 287 R.
- Cohen, A., Zur technischen Elektrolyse 191 R.
- E., Die in der Stolberger Bleihütte angestellten Versuche zum Zwecke der elektrischen Kupfergewinnung 190 R.
- Meteoreisenstudien III 203 R.

- Cohen, E., s. Deventer, Ch. M. van.  
 Collon, Aug., Über den Eisenglanz von Viel-Salm 200 R.  
 Cook, Ernest H., Wirkung der Hitze auf Jodate und Bromate. I. Kaliumjodat und -bromat 283 R.  
 Cooper, W. J., s. Wanklyn, J. Alfred.  
 Costa-Sena, J. A. da, Über ein Vorkommen von Strahlstein in der Umgebung von Ouro Preto, Prov. Minas Geraës, Brasilien 199 R.  
 Croizier, s. Joannis.  
 Cuhsmann, s. Dennis.  
 Cundall, Tudor, Darstellung von Stickstoffperoxyd 222 C.  
 — s. Ramsay.  
 Curtmann, Ch. O., Wassergehalt von Calciumbromid und -jodid 432 R.

## D.

- Dammer, O., Handbuch der anorganischen Chemie 207 B.  
 Darling, C. H., Wirkung von Chlor bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  106 R.  
 Day, Wm. C. und Bryant, A. P., Notiz über Pembertons Methode der Phosphorsäurebestimmung im Vergleich mit den amtlichen Methoden 111 R., 193 R.  
 Debray, Herstellung reiner Cererde 252 C.  
 Denigès, M. G., Schneller Nachweis des Zinns 364 R.  
 Dennis, L. M. und Cuhsmann, B. S., Über die analytischen Eigenschaften von Eisenphosphid u. -phosphat 446 R.  
 — und Magee, W. H., Beiträge zur Chemie des Cers 250.  
 Dent, Frankland, s. Smithells, Arthur.  
 Deventer, Ch. M. van und Cohen, Ernst, Über Salzbildung in alkoholischer Lösung 101 R.  
 Dewar, s. Liveing.  
 Dittrich, M., Beiträge zur Gesteinsanalyse 201 R.  
 Divers und Shimidzu, Verhalten des Quecksilbers gegen Stickstoffperoxyd 220 C.  
 Donath, E., Über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie. 367 R.  
 Doolittle, O. S., Bemerkungen und Fragen in Bezug auf Dudleys Methode zur Bestimmung von Phosphor in Stahl 193 R.  
 Doss, Bruno, Künstliche Darstellung von Anatas und Rutil mittels der Phosphorsalzperle 370 R.  
 Dougal, Margaret D., Eine Probe von altem schottischen Eisen 287 R.  
 Dudley, Chas. B. und Pease, F. N., Ein Versuch, die Mengen von Phosphor in drei Stahlproben zu finden 192 R.  
 — Über einige Punkte bei der Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl mittels der volumetrischen Methoden 193 R.  
 Dühring, Ulrich, Verteidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber Hrn. S. Young 185 R.  
 Dulong, Acide nitreux 214 C.  
 Duparc, L. und Mrazek, L., Über den Serpentin des Binnenthals Wallis 199 R.  
 Dussy, J., s. Brunhes, J.

## E.

- Eakle, Arthur S., Über Allanit und Turmalin von New-Jersey 204 R.  
 Eder, J. M. und Valenta, E., Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett 185 R.  
 — — Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums bei verschiedenen Temperaturen 359 R.  
 — — Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers 359 R.  
 Eiloart, A., Kleine Laboratoriumsapparate 192 R.  
 Ekker, M. E. H., Über die Bestimmung des hydroschwefligsauren Natriums 189 R.



Emery, G. F., Thermoelektrische Eigenschaften von Salzlösungen 278 R.  
Emich, Darstellung des Stickoxyds 221 C.

— Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur 435 R.

Engel, R., Über die Trennung von Chlor und Brom 111 R.

Erdmann, Darstellung von Ammoniumnitrit 33 C.

— Verhalten des Kobaltchlorids gegen Natriumnitrit und Salmiak 302 C., 303 C.

Ewan, Thomas, Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration 275 R.

#### F.

Fanjung, J., Über den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten 278 R.

Faraday, Flüchtigkeit des Quecksilbers 167 C.

Farrington, Oliver C., Analyse von Jadit von Mogoung, Birma 369 R.

Fayolle, M., s. Villiers, A.

Federow, E. v., Das Grundgesetz der Krystallographie 103 R.

— Mineralogisches aus dem nördlichen Ural 199 R.

Ferguson, W. C., Einige Bemerkungen über basische Aluminiumsulfate 104 R.

Féry, Refraktometer mit Wärmeverrichtung. Anwendung zur Messung von Fettkörpern 366 R.

Fileti, M., Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs 435 R.

Fleck, Hermann und Smith, Edg. T., Über Molybdänamide 351.

Fleitmann, Th., Über quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels 446 R.

Fock, A., Krystallographisch-chemische Untersuchungen 186 R.

Förster, F., Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser 444 R.

— Einwirkung von Säuren auf Glas 442 R.

Foureroy und Vauquelin, Verhalten des Phosphors gegen Wasserstoff 265 C.

François, M., Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod 110 R., 363 R.

Frank, L., Die Einwirkung von Aluminium auf Kohlenstoff und seine Verbindungen 104 R.

Frankforter, G. B., Wasser des Mississippistromes 441 R., 445 R.

Frankland, Percy und Gregor, John Mac, Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die optische Aktivität organischer Flüssigkeiten 277 R.

Frenzel, A., Mineralogisches 198 R.

Friedel, C., Künstliche Darstellung des Boleits 196 R.

— Über die Zusammensetzung des Apophyllits 197 R.

— Über Thiohypophosphate 362 R.

Friedheim, C., Arsenochromate 182 C.

Friedrich, Bleitetrachlorid 1 C.

Fritzsche, Verhalten des Stickstoffperoxyds gegen Wasser 215 C.

Frohmann, E. W. s. Noyes, W. A.

Fromme, Joh., Zur Kenntnis eines thüringischen Amphibolgranitits und über das Vorkommen der Neubildungen in demselben, insbesondere einiger Zeolithe 119 R.

#### G.

Garelli, Felice, Über die Gefrierpunkte isomorpher Mischungen 428 R.

— und Montemartini, Cl., Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche mit dem Lösungsmittel ähnliche Zusammensetzung besitzen 429 R.



- Gattermann, L. und Weinlig, K., Zur Kenntnis der Siliciumverbindungen 281 R.
- Gaubert, P., Verwendbarkeit des künstlich hervorgebrachten Pleochroismus bei der Beobachtung der optischen Anomalien der pseudoregulären Substanzen 186 R.
- Gauthier und Charpy, Molekulargröße des gelösten Jods 59 C.
- — Farbe der Jodlösungen 64 C.
- Gay Lussac, Acide nitreux 214 C.
- Gentil, L., Über ein Vorkommen von Apophyllit aus der Gegend von Collo-Constantine 197 R.
- Über ein Vorkommen von Datholith in Algier 197 R.
- Gernez, D., Über die Einwirkung von Natrium- und Ammoniummolybdaten auf das Drehungsvermögen der Rhamnose 187 R.
- Gernhardt, V., Neue Siedegefäße 441 R.
- Ghira, A., Atomrefraktion einiger Elemente. II. Antimon, Blei u. Zinn 277 R.
- Atomrefraktion der metallorganischen Verbindungen 277 R.
- Gibbs, Dampfdichte des Stickstoffperoxyds 219 C.
- Herstellung reiner Cererde 251 C.
- Nachweis des Cers 256 C.
- Girard, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle 104 R.
- Gladding, Th. S., Bestimmung von Schwefel in Pyriten 441 R.
- Glaser, C., Aufschließen von Pyriten mit Natriumsuperoxyd 446 R.
- Malsanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach Kalmann und Meirsch 439 R.
- Godeffroy, Rubidiumeisenchlorid 331 C.
- Göttig, Christian, Über ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zum metallischen Überziehen des Aluminiums eignet 286 R.
- Goldschmidt, V., Phosgenit von Monteponi 117 R.
- Goldstein, E., Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze 360 R.
- Gonnard, F., Über das Auftreten von Gismondin in den Hohlräumen des Basalts von Chabane bei Saint-Agrère (Ardèche) 198 R.
- Zur Mineralogie des Plateau Central 199 R.
- Gooch, F. A., und Howland, J., Jodometrische Bestimmung der Tellursäure 132.
- und Kreider, D. A., Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke 17.
- — Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten 13.
- u. Moseley, H. P., Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen in Kupfer 127.
- und Phelps, J. K., Über die Reduktion der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium 123.
- Goppelsroeder, F., Benutzung elektrochemischer Prozesse auf dem Gebiete der Bleicherei, Färberei und Druckerei 191 R.
- Gorgeu, A., Künstliche Darstellung von Gips 197 R.
- Goyder, G. A., Einwirkung von Cyankalium auf Gold und einige andere Metalle und Mineralien 285 R.
- Graber, Hermann, Diopsid und Apatit von Zöpten 370 R.
- Gregor, John Mac, s. Frankland, Percy.
- Greiner, E., Automatische Pipette 441 R.
- Gruy, Fr., Darstellung des Aluminiumsulfids 114 R.
- Gureman, A., Zur Kenntnis der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung. (Mitgeteilt von L. Marchlewski.) 161.

## H.

- Hallwachs, W., s. Kohlrausch, F.  
 Hamberg, Axel, Mineralogische Studien 202 R.  
 Handy, James O., Die genaue Bestimmung von Phosphor durch die Molybdatmethode in Eisen, Stahl und Erzen, welche auch Arsen enthalten 193 R.  
 Hannay, J. B., Die Metallurgie des Bleies 112 R.  
 Hardy, H., s. Budden, E. R.  
 Harris, H., Notiz über die Kupferminen von Singhbhoom in Indien 113.  
 — Walter u. Meyer, Victor, Über den Molekularzustand des Kalomeldampfes 280 R.  
 Harrington, B. J., Nephelin, Sodolith u. Orthoklas aus dem Nephelinsyenit von Dungannon, Hastings Cy, Ontario 203 R.  
 Hartley, W. N., Über Abweichungen in den Spektren von Kohlenstoffelektroden und über den Einfluss einer Substanz auf das Spektrum einer anderen 277 R.  
 — Flammenspektren bei hohen Temperaturen 277 R.  
 — Nachweis des Cers 256 C.  
 Hartmann, Christoph u. Meyer, Victor, Über die Jodoniumbasen, dritte Mitteilung 284 R.  
 Harvey, Apparat zur Extraktion von in Wasser gelösten Gasen für die Analyse 441 R.  
 Hasenbach, Stickstofftrioxyd 217 C.  
 Hasselberg, B., Über das Linienspektrum des Sauerstoffes 185 R.  
 Häussermann, C., Gehalt des Salpeters an Perchlorat 441 R.  
 — Über ameisensaures Chromoxyd 436 R.  
 — und Naschold, W., Herstellung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse 440 R.  
 Headden und Sadler, Wirkung von Kupfer bei der March'schen Probe 127 C.  
 Heen, P. De, Bestimmung des Volums der Flüssigkeiten und Gase oberhalb der kritischen Temperatur 185 R.  
 — Experimenteller Beweis des rein nebensächlichen Charakters des kritischen Zustandes 185 R.  
 Heibling, J., Fabrikation von Thonerde aus Thonen 445 R.  
 Heintorff, W., Bestimmung des Wismuts in St. Andreasberg 444 R.  
 Herfeldt, G., Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums 187 R.  
 Hermann, Cerhydroxyd 262 C.  
 Heydweiler, Ad., s. Kohlrausch, F.  
 Heyl, Paul, s. Smith, Edg. F.  
 Hibbs, Jos. J., s. Smith, Edg. F.  
 Hibs, J. E., Beiträge zur Geologie des böhmischen Mittelgebirges I 201 R.  
 Hirzel, Heinrich, Katechismus der Chemie 207 B.  
 Hoehnel, M., Über das Verhalten des Natriumsuperoxydes gegen Jod und Bleioxyd 107 R.  
 Högbom, A. G., Über Dolomitbildung und dolomitische Kalkorganismen 119 R.  
 Hollemann, A. F., Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure 194 R.  
 Holmquist, P. J., Über Knopit, ein dem Perowskit nahestehendes Mineral von Alnö 118 R.  
 Holt, Wilmot und Sims, W. Edgar, Über die Oxydation der Alkalimetalle 280 R.  
 Horn, William, s. Baumann, J.  
 Houllevigne, L., Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen 365 R.  
 Howe, Lewis J., Ruthenium und seine Nitrosochloride 437 R.  
 — W. T. H., s. Penfield, S. L.  
 Howell, E. E., Der Meteorstein von Beaver Creek 201 R.  
 Howland, J., s. Gooch, F. A.  
 Hundeshagen, F., Neue Anwendungen der Alkali- und Acidimetrie 439 R.  
 Hurlburt, E. B., Über Alunit von Red Mountain, Ouray Cy, Colorado 368 R.



Hutchins, C. C., Thermoelektrische Größen für Antimon-Wismuthlegierungen 427 R.

Hutchinson, J. Pollard, Bleitetraacetat 1 C.

# I.

Igelström, L. J., Magnetostibian, ein neues Antimonmineral von der Sjögrube 204 R.

Ingersoll, Ch. A., Hemimorphe Wulfenitkrystalle von Neu-Mexiko 369 R.

Inostranzeff, A., Über die Form des Platins im Muttergestein 119 R.

Ippen, J. A., Über synthetische Bildung von Zinnoberkrystallen 197 R.

Istrati, Über die Steinsalzlager und die chemische Zusammensetzung des Steinsalzes in Rumänien 367 R.

# J.

Jackson, Herbert, Beobachtungen über die Natur der Phosphoreszenz 277 R.

Jacquelain, Bleitetraacetat 2 C.

Janda, F., Verhüttung der Zinnobererze 195 R.

Jannasch, Paul und Locke, James, Analyse eines Apatits aus großblättrigem Graphit von Ceylon 154.  
— — Über einen fluorfreien Humit 92.

— und Rose, E., Metalltrennung in alkalischer Lösung durch Wasserstoff-superoxyd 438 R.

Janassen, J., Über Spektren des Sauerstoffes bei hohen Temperaturen und ein Verfahren, Gase mittels Elektrizität zu erhitzen 101 R.

Jensch, E., Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze 445 R.

Joannis, A., Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kaliumammonium und Natriumammonium 434 R.

— und Croizier, Über Ammoniakverbindungen einiger Silbersalze 187 R.

Jörgensen, J. M., Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 289.

— Zur Darstellung und Konstitution der Aquotetramminxanthokobaltsalze 289.

— Zur Darstellung und Konstitution der Dinitrotriamminkobaltsalze 299.

Joigny, M. B. de, Über den Gebrauch des Mohr'schen Calcimeters zur Bestimmung der in der Pharmacie verwendeten Karbonate 366 R.

Jolin, Cerchlorid 261 C.

— Herstellung reiner Cererde 251 C.

Joly, J., Über die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volum, Teil II: Kohlendioxyd; Teil III: die spezifische Wärme von Kohlendioxyd als Funktion der Temperatur 276 R.

Jones, Chapman, Über das Einwirkungsprodukt von Quecksilberchlorid auf metallisches Silber 107 R.

— H. C., Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyse 429 R.

— Über die Lösungstension von Metallen 101 R.

— Owen Glynn, Die Zähigkeit von Flüssigkeiten 101 R.

Jäptner, H. v., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der österreichischen alpinen Montangesellschaft zu Neuberg 364 R.

— Neues Luftpyrometer 366 R.

— Über die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor im Eisen und Stahl 113 R.

Jurisch, K. W., Die Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde 114 R.

— Die Verarbeitung kupferhaltiger Schwefelkiesabbrände 367 R.

# K.

Kahlbaum, Georg W. A., Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke 115 R.



- Kohlbaum, Georg W. A. und Wirkner, C. G. v., Zur Prüfung von Herrn Dühring's Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen 277 R.
- Kahlenberg, Louis, Über die Schnelligkeit der Reduktion von Eisenchlorid durch Zinnchlorür 185 R.
- Kalecsinszky, Alexander von, Über die Aufbewahrung chemisch reiner alkalischer Lösungen 384.
- Kassner, G., Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (I) 435 R.
- Oskar, Über Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Analyse 110 R.
- Kayser, H. und Runge, C., Über die Spektren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth 185 R.
- Kebler, Lyman F., Über das Verhalten von Borax, Karbonaten und mehrwertigen Alkoholen, sowie über Zusammensetzung des Borax 429 R.
- Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VII: Über Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteomolybdänsäure (Nach Versuchen von G. Böhm) 406.
- Keller, Harry F., Über die Analyse von amerikanischem, gereinigtem Kupfer 287 R.
- Kelvin, Lord und Maclean, Magnus, Über die Elektrifikation von Luft 278 R.
- Kern, Sergius, Federstahl für Eisenbahnen und Wagen 286 R.
- Über Siemens-Martin-Stahl 113 R.
- Kippenberger, C., Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke 366 R.
- Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Karbonaten und Bikarbonaten und Karbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia 439 R.
- Klecki, Valerian von, Analytische Chemie des Vanadins 122 B.
- Klein, Jos. Chemie. Anorganischer Teil 206 B.
- Knapp, F., Feueriger Fluß und Silikate 445 R.
- König, J., Zusammensetzung von Steinkohlengrubenwässern 367 R.
- Kohlrausch, F., Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmung in Elektrolyten 190 R.
- und Hallwachs, W., Über Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen 429 R.
- und Heydweiller, Ad., Über reines Wasser 100 R.
- Koninck, L. L. de, Nachweis von Ammoniak durch Nessler's Reagens 110 R.
- *Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative* 120 B.
- Der Nachweis von Ammoniak mit Nessler's Reagens 188 R.
- Eine neue Ausführungsweise der Schlösing'schen Salpetersäurebestimmungsmethode 189 R.
- und Nihoul, E., Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 188 R.
- Korda, Desiré, Die Fabrikation von Kaliumchlorat 192 R.
- Kosman, B., Über die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen 279 R., 431 R.
- Kozireff, D., s. Tanatar, S.
- Krafft, F., Über eine einfache Regulierungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke 286 R.
- und Lyons, R. E., Über Diphenylselenid und einige Derivate desselben 282 R.
- Über Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden 283 R.
- Kratschmer, F. und Wiener, E., Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft 437 R.
- Kraus, K., Gesättigtes orthophosphorsaures Ammoniumoxyd 393.

Kreider, W. Albert, s. Gooch, F. A.  
— P. A., s. Penfield, S. L.

Kretschmer, Franz, Die Mineral-  
fundstätten von Zöbtau und Um-  
gebung 199 R.

— s. Paal, C.

Krüger, Martin, Über die Bestim-  
mung des Stickstoffes in Nitraten,  
Nitro- und Nitrosoverbindungen auf  
nassem Wege 285 R.

Krüss, Gerh. und Thiele, Edmund,  
Über den Lösungszustand des Jods  
und die wahrscheinliche Ursache der  
Farbenunterschiede seiner Lösun-  
gen 52.

Küster, F. W., Der Schmelzpunkt  
von Gemischen isomorpher Salze  
429 R.

Kurbatow, A., Extraktionsapparat für  
Flüssigkeiten 115 R.

Kurnakow, N., Über zusammenge-  
setzte Metallbasen 108 R.

## L.

Lachmann, Arthur, s. Thiele, Jo-  
hannes.

Lacroix, A., s. des Cloizeaux, A.

— Materialien zur Mineralogie Frank-  
reichs 198 R.

— Vorläufige Mitteilung über die Mine-  
ralien der Bergwerke im Thal des  
Diahot (Neukaledonien) 198 R.

— Zwei neue Vorkommnisse von Perows-  
kit 199 R.

Landolt, H., Methode zur Bestim-  
mung der Rotationsdispersion: mit  
Hilfe von Strahlenfiltern 360 R.

— Über die Bezeichnung des Drehungs-  
vermögens aktiver Körper 101 R.

Lang, H. O., Beiträge zur Systematik  
der Eruptivgesteine 120 R.

Lange, Cerchlorid 261 C.

Laspeyres, H., Das Vorkommen und  
die Verbreitung des Nickels im rhei-  
nischen Schiefergebirge 199 R.

Lea, M. Carey, Über Lösungen von  
metallischem Silber 341.

Lea, M. Carey, Über einen Priori-  
tätsanspruch von W. Spring 50.

Lecoq de Boisbaudran, Nachweis  
des Cers 256 C.

— Cerhydroxyd 262 C.

Lepierre, Ch., Über das Atomgewicht  
des Thalliums 104 R.

Lescœur, H., Untersuchungen über  
die Dissoziation von Salzhydraten  
und analogen Verbindungen 104 R.

Leybold, W., Verbesserungen am  
Orsat'schen Apparat 115 R.

Lidow, A., Gaspipette einfacher Kon-  
struktion 115 R.

Linebarger, E. C., Siedepunkte ver-  
dünnter Lösungen von Wasser in  
Alkohol und Äther 430 R.

— Einige Modifikationen an Beckmann's  
Siedepunktsapparat 286 R.

van Linge, A. R., s. H. Behrens.

Lippich, F., Über eine Verbesserung  
an Halbschattenpolarisatoren 366 R.

Littlewood, T. H., Methode zur Er-  
mittlung des Brechungsindex einer  
Flüssigkeit, auch bei nichthomogenen  
Flüssigkeiten anwendbar 101 R.

Liveing und Dewar, Vorläufige No-  
tiz über das Spektrum der elektri-  
schen Entladung in flüssigem Sauer-  
stoff, Luft und Stickstoff 277 R.

Liversidge, A., Über das Auftreten  
von Gold in Quarz und Kalkspat-  
adern 200 R.

— Über den Ursprung der Goldkörner  
284 R.

— Über die Entstehung der Goldkörner  
und Goldklumpen 200 R.

— Über die Entstehung von Gold in  
moosähnlichen Formen 200 R.

— Über die Krystallisation des Goldes  
in hexagonalen Formen 200 R.

— Gold mit metallischem Moirée 200 R.

— Anatas von Magnet Cove, Ark. 204 R.

— Über die Krystallform des Penfiel-  
dit 201 R.

— Gold-Moiré-Métallique 113 R.

— Kombination von Laboratoriums-  
lampe, Retorte und Filterstativ 114 R.



- Locke, James, Über Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate 345 R.  
 — s. Jannasch, Paul.  
 Loeb, Molekulargröße des gelösten Jods 59 C.  
 Lohnstein, Th., Ein neues Gewichtsbarometer 115 R.  
 Losanitsch, S. M., Über Milosin, Alexandrolit und Avalit 203 R.  
 Lotti, B., Die Kupferlagerstätten der Serpentinesteine Toscanas und deren Bildung durch Differentiationsprozesse in basischen Eruptivmagmen 205 R.  
 Luck, Absorptionsspektren der Stickoxyde 216 C.  
 Luggin, H., Über eine lichtempfindliche Elektrode 278 R.  
 Lunge, Analyse der Nitosen 224 C.  
 — Methoden der Analyse der Oxyde des Stickstoffs 218 C.  
 — Stickstoffdioxid 217 C.  
 — Wassergas in Amerika 114 R.  
 — und Abenius, W., Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Konzentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat 446 R.  
 — und Lwoff, A., Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren 363 R.  
 — — Über die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen 194 R.  
 — und Naef, Theorie des Bleikammerprozesses 212 C.  
 — und Porschnew, G., Zur Kenntnis des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrids) 209.  
 — und Schochor-Tscherny, M., Die Wertbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse 368 R.  
 Lungwitz, E., s. Schweitzer, H.  
 Lwoff, A., s. Lunge, G.  
 Lyons, R. E., s. Kraft, F.

## M.

- Maas, Philip, s. Smith, Edgar F.  
 Maclean, Magnus, s. Kelvin, Lord.

- Magge, W. H., s. Dennis, L. M.  
 Mallard, E., Über Boleit, Cumengeit und Pereylit 196 R.  
 Maquenne, L., Über ein neues Laboratoriumsbarometer 114 R.  
 Marchlewski, L. s. Gureman, A.  
 Margot, Ch., Über eine merkwürdige Adhäsionserscheinung von Aluminium und einigen anderen Metallen an Glas 366 R.  
 Martens, A., Bericht über die Ergebnisse von Vorversuchen über die Festigkeitseigenschaften von Kupfer 366 R.  
 Mason, W. G. und Bowman, J. W., Verlust von Gold und Silber während des Verschlackungsprozesses 195 R.  
 Matignon, s. Berthelot.  
 Matthey, Edward, Über das Schmelzen von Silber-Kupferlegierungen 287 R.  
 Maul, C., Laboratoriumsapparate 366 R., 441 R.  
 — Über ein neues Schüttelwerk 286 R.  
 Mauro und Panebianco, Herstellung kristallisierten Molybdänoxids 48 C.  
 Melikoff, P. und Pissarjewsky, L., Chemische Analyse des Meteoriten von Zabrodje 201 R.  
 Mendelejew, D., Mitteilungen aus den Annalen der Zentralpalate für Masse und Gewichte 115 R.  
 Mengin, Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn 498 R.  
 Merrill, G. P., Über die Bildung von Stalaktiten und Gypsinkrustationen in Höhlen 370 R.  
 Meyer, Franz, Zur chemischen Untersuchung der Zinkerze und der in der Zinkindustrie erzeugten Produkte 366 R.  
 — Lothar, Darstellung von Jodwasserstoffsäure 146 C.  
 — Victor, s. Harris, Walter.  
 — s. Hartmann, Christoph.  
 Michel, Leop., Zinkhaltiger Eisenvitriol von Laurium, Griechenland 199 R.



- Milch, L., Beiträge zur Lehre von der Regionalmetamorphose 120 R.  
 Millon, Darstellung von Ammoniumnitrit 33 C.  
 Mingaye, John C. H., Chemische Analyse eines Meteoreisens von Moonby bei Tamworth, New South Wales 201 R.  
 Miolati, A., s. Werner, A.  
 Mitscherlich, Salpetrige Säure 214 C.  
 Moissan, H., Verunreinigungen des käuflichen Aluminiums 186 R.  
 — Über Chrom 362 R.  
 — Über krystallisiertes Aluminiumkarbid 186 R.  
 Monnier, D. und Auriol, H., Volumetrische Bestimmung der Salpetersäure 112 R.  
 Montemartini, Cl., s. Paternò, E.  
 — s. Garelli, F.  
 Moore, B., Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und osmotischem Druck von Lösungen 429 R.  
 Morley, Edward W., Selbstthätige Quecksilberluftpumpe 286 R.  
 Mosander, Trennung der Cererde von den begleitenden Erden 251 C.  
 Mosenthal, H. de, Die Behandlung der Golderze in den Witwatersrand-Goldfeldern im Transvaal 367 R.  
 Moss, Rich. J., Über einen Graphitschiefer von Co. Donegal 200 R.  
 Moureu, Ch., Einwirkung von Thionylchlorid auf einige anorganische und organische Verbindungen 362 R.  
 Mrazek, L., s. Duparc, L.  
 Muspratt, Bestimmung des Cadmiums durch Quecksilberoxyd 83 C.  
 — Bestimmung des Cadmiums 110 R.  
 de Muynck, R., Über die Brechungsexponenten von wässerigen Kadmiumsalzlösungen 430 R.

## N.

- Naef s. Lunge.  
 Naschold, W., s. Häufsermann, C.

- Nasini, R. und Anderlini, F., Analyse der Therme von Monte Irone in Albano 287 R.  
 — s. Paternò.  
 Nass, G., Einfache Vorrichtung zum Regulieren der Temperatur in Trockenkästen 366 R.  
 — Über die quantitative Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel mittels der Oxalathmethode nach Classen 366 R.  
 Nernst, W., Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten 278 R.  
 Neumann, B., Über das Potential des Wasserstoffes und einiger Metalle 111 R.  
 — G., Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang 111 R.  
 Nickls, Skala für die Härte des Glases 445 R.  
 Nikoljukin, Ammoniumchlorid-Recitetrachlorid 1 C.  
 Nihoul, E., s. Koninek, L. L. de.  
 Nordenskiöld, G., Über Kentrolit und Melanotekit 203 R.  
 Noyes, W. A. u. Frohmann, E. D., Volumetrische Bestimmung von Phosphor im Stahl 439 R.

## O.

- Oettel, F., Ziele elektrochemischer Forschungen 190 R.  
 — Einige Versuche über den Einfluss von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf elektrischer Reaktionen 191 R..  
 — Über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung 440 R.  
 Oppermann, G., Über eine neue Depolarisationsflüssigkeit und ein zur Anwendung derselben neu konstruiertes galvanisches Element 192 R.  
 Osmond, F., Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Stahles 367 R.  
 Ostwald, W., Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft 191 R.

## P.

- Paal, C. u. Kretschmer, F., Zur Kenntnis der Amidosulfonsäure 106 R.
- Packard, R. L., Notiz über ein blaues Mineral von Silver City, Neu-Mexiko 369 R.
- Palmer, Arthur W., Dimethylarsin 105 R.
- Panebianco, s. Mauro.
- Panfilow, J., Über die Dekahydrate von Magnesiumbromid und -jodid 432 R.
- Panormow, A., Ermittlung der spezifischen Drehung nach der Methode von Kanonnikow 430 R.
- Paschen, F., Die genauen Wellenlängen der Banden des ultraroten Kohlensäure- und Wasserspektrums 430 R.
- Dispersion des Steinsalzes in Ultrarot 430 R.
- Paternò, E. u. Montemartini, Cl., Paraxylol als Lösungsmittel in kryoskopischen Untersuchungen 428 R.
- — Über die Volumveränderungen von Flüssigkeitsgemengen im Verhältnis zum kryoskopischen Verhalten 428 R.
- und Nasini, Molekulargröße des gelösten Jods 59 C.
- Pattinson und Clark, Herstellung reiner Cererde 252 C.
- Paul, Theodor, Untersuchungen über fraktionierte Fällungen 101 R.
- Pearce, Rich., Über die Art des Vorkommens von Gold in den Erzen des Cripple Creekdistrict Colo 119 R.
- Pease, F. N., s. Dudley, Chas. P.
- Pebal, Darstellung von Chlor aus Kaliumchlorat, Natriumchlorid u. Schwefelsäure 17 C.
- Péchar, Molybdänsulfite 176 C.
- Pechmann, H. v., Über Diazomethan 281 R.
- Peirce, B. O., Thermoelektrische Eigenschaften von Platinoïd und Manganin 440 R.
- Pélabon, H., Über den Einfluß des Druckes auf die Vereinigung von Selen und Wasserstoff 187 R.
- Peligot, Salpetrige Säure 216 C.
- Pemberton jr., H., Über die Bestimmung der Phosphorsäure 193 R.
- Penfield, S. L., Beiträge zur Krystallisation des Willemits 117 R.
- Mineralogische Notizen 368 R.
- Über Argyrodit und ein neues Sulfostannat des Silbers aus Bolivia 204 R.
- Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes 22.
- Über die Krystallform des Herderit 117 R.
- und Howe, W. T. H., Über die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Klinohumits 117 R.
- und Kreider, P. A., Mineralogische Notizen 368 R.
- und Minor, J. C., Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Verhalten beim Topas 118 R.
- und Pratt, J. H., Über die chemische Zusammensetzung des Stauroliths und die regelmäßige Anordnung der kohligen Einschlüsse seiner Krystalle 117 R.
- Pensky, B., Über eine Neuerung an Waagen der Firma J. Nemetz 366 R.
- Peters und Rost, Laboratoriumsapparat 440 R.
- Phillips, A. H., Eine neue Analyse von Peleshaar und von einem Stalagmiten aus einem Lavakessel des Kilaua 201 R.
- Francis, C., Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften von Gasen 365 R.
- Phipson, T. L., Notiz über eine eigentümliche Wasserprobe 287 R.
- Über die Natur des Stickstoffes 105 R.



- Pickering, Spencer Umfreville, Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen 100 R.
- Pigeon, L., Chemische und kalorimetrische Untersuchungen übereinige Halogenverbindungen des Platins 437 R.
- Pirsson, L. V., Über die Krystallform des Enargits 117 R.
- und Wells, H. L., Über ein Vorkommen von Leadhillit in Missouri und dessen chemische Zusammensetzung 369 R.
- Pisani, F., Beziehungen zwischen dem Atom- oder Molekulargewicht einfacher Körper und fester Verbindungen und ihrer Dichte 186 R.
- Pissarjewsky, L., s. Melikoff, P.
- Pittman, Edw. F., Notiz über das Vorkommen eines neuen Minerals zu Broken Hill 198 R.
- Platania, Gaët., Über den Hiphonit, ein neues Amphibolmineral vom Ätna 370 R.
- Platten, F., Modifikation des Eisenchloriddestillationsverfahrens zur Bestimmung des Arsens im Kupfer 113 R.
- Plugge, Nachweis des Cers 257 C.
- Polakowsky, H., Die Salpeterfrage 112 R.
- Pollard, s. Hutchinson.
- Popp, Cerhydroxyd 262 C.
- Herstellung reiner Cererde 251 C.
- Porschnew, Existenz des Stickstofftrioxyds in gasförmigem Zustande 214.
- s. Lange, G.
- Potilitzin, A., Über Löslichkeit von wasserfreiem Gyps 432 R.
- Über Ursachen und Bedingungen für das Erhärten von Gyps 433 R.
- Poulenc, C., Beitrag zur Kenntnis der wasserfreien und krystallisierten Fluorverbindungen 107 R.
- Pratt, J. H., Mineralogische Notizen über Cerussit, Calamin und Zirkon 369 R.
- Über die Bestimmung von Eisenoxydul in Silikaten 285 R.
- Pratt, J. H., s. Penfield, S. L.
- Prelinger, O., Stickstoffverbindungen des Mangans 436 R.
- Přiwoznik, E., Mitteilungen des Generalprobieramtes in Wien 370 R.
- Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden 200 R.
- Über die Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquantationsproben erhaltenen Lösungen 195 R.
- Pulfrich, C., Kolorimeter mit Lummer-Brodhuhn'schem Prismenpaar 115 R.
- R.**
- v. Radlowski, K., Bestimmung des Kalkes und Anwendung auf Cement- und Thonindustrie 445 R.
- Raikow, P. N., Vorrichtung zum automatischen Anzünden und Auslöschen der Gasflamme in bestimmter Zeit 441 R.
- Rammelsberg, Cerhydroxyd 262 C.
- Ramsay, W., Der Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand, sowie über den vom Wasserstoff erzeugten Druck 276 R.
- Über den kritischen Zustand 275 R.
- Über Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekeln 429 R.
- s. Baly, E. C. C.
- und Cundall, Dampfdichte des Stickstofftrioxyds 219 C.
- — Existenz des Stickstofftrioxyds in Dampfform 209 C.
- und Young, Dampfspannung fester Körper 171 C.
- Raschig, Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd 210 C.
- Lord Rayleigh, Über eine Anomalie, welcher man bei Dichtigkeitsbestimmungen von Stickstoff begegnet 105 R. 282 R.
- Read, A. A., s. Arnold, J. O.
- Recklinghausen, M. von, Methoden und Apparate zur Verfolgung von



- Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen 276 R.
- Recoura, A., Über molekulare Umwandlungen von Chromoxydverbindungen 187 R.
- Regnault, Dampfspannung fester Körper 171 C.
- Reinitzer, B., Beiträge zur Mafsanalyse 438 R.
- Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. XXIII: Über den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit 102 R.
- Über die Dimorphie des Natriumchlorats 186 R.
- Über eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes 265.
- Richards, Jos. W., Chemische Notizen 280 R.
- Richardson, A., Einwirkung von Licht auf Oxalsäure 385 R.
- Richmond, H. Droop, Bestimmung der Stärke von Schwefelsäure 112 R.
- Riecke, E., Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf van der Waals' Theorie und das Gesetz des Siedepunktes 430 R.
- Ries, Heinrich, Notiz über künstliche Krystalle von Zinkoxyd 369 R.
- Rigolott, Farbe der Jodlösungen 64 C.
- Rinne, F., Beitrag zur Kenntnis des Skolezits 118 R.
- Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen 370 R.
- Wachstumsformen von Aluminiumkrystallen 370 R.
- Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen 277 R.
- Roberts, Charlotte F., Einstellung von Kaliumpermanganat zur Eisenanalyse 439 R.
- Roberts, C. F., Einwirkung reduzierender Mittel auf Jodsäure 283 R.
- Über die blaue Jodstärke 285 R.
- Robineau und Rollin, Über Tetrajod-, Tetrabrom- und Tetrachlorkohlenstoff 104 R.
- Robinson, N., Fehlerquellen bei Kalibestimmungen in Dünger und deutschen Kalisalzen 441 R.
- Rodger, J. W., s. Thorpe, T. E.
- Roelofsen, J. A., Über die Löslichkeit von Weinstein im Alkohol verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen 188 R.
- Rohrer, Rudolf, s. Seubert, Karl.
- Rollin, s. Robineau.
- Rose, E., s. Jannasch, P.
- Rosenheim, A., Über schwefligmolybdänsaure Salze 176.
- Ross, B. B., Die direkte Bestimmung von citratlöslicher Phosphorsäure 193 R.
- Rost, s. Peters.
- Rothmund, V., Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten 427 R.
- Rousseau, G. und Allaire, H., Neue Untersuchungen über künstliche Chlorboracite 196 R.
- Rüdorff, Fr., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 364 R.
- Runge, C., s. Kayser, H.
- Ruppin, E., Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen 275 R.
- S.
- Sabatier, Paul, Das Absorptionsspektrum des Kupferbromids 187 R.
- Das Absorptionsspektrum des bromwasserstoffsäuren Kupferbromids 187 R.
- Über bromwasserstoffsäures Kupferbromid und rotes Kupferkaliumbromid 107 R.
- Über das Kupferbromid 107 R.
- Sadler, s. Headern.
- Salzer, Tr., Über Natriumpyrophosphate 431 R.

- Sandberger, F. v., Über krystallisierte Hüttenprodukte 200 R.
- Schacherl, Verhalten von Kaliumchlorat gegen Chlorwasserstoffsäure 17 C.
- Schall, C., Über die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starker organischer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole 278 R.
- Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evakuieren 192 R.
- Scheiner, J., Ein Universalsensitometer 102 R.
- Über neuere Spektroskopkonstruktionen 366 R.
- Schiff, Hugo, Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd 91.
- Schlamp, A., Zur Dissoziationstheorie der Lösungen 101 R.
- Schmidt, C. G., Über Adsorption 427 R.
- F. W., Über die quantitative Bestimmung des Nickels vermittelt ammoniakalischen Quecksilbercyanids 285 R.
- Schneider, E. A., Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrit 358.
- Über einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalks und Eisenoxyds 386.
- Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers 339.
- L., Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles: Die Kohlenstoffbestimmung 113 R.
- Schnerr, H., Beiträge zur chemischen Kenntnis der Granatgruppe 369 R.
- Schocher-Tscherny, M., s. Lunge, G.
- Schönbein, Verhalten von Dulong's Acide nitreux gegen Wasser 214 C.
- Schöne, Em., Über das atmosphärische Ozon 49.
- Über den Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen 188 R.
- Schöne, Em., Zur Frage über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd 103 R.
- Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen 103 R.
- Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre 431 R.
- Schottländer, P., Über Triammoniumorthophosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums 343.
- Schrauf, A., Aphorismen über Zinnober 205 R.
- Schweitzer, H. und Lungwitz, E., Neue Methode der Kalibestimmung 438 R.
- Senderens, J. B., Über einen eigentümlichen Fall einer Metallausscheidung 107 R.
- Servat, Fr., Über die Zusammensetzung des Olivins von der Insel Juan Fernandez 203 R.
- Seubert, Karl und Rohrer, Rudolf, Über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff 394.
- — Über die Einwirkung von Ferri-sulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff 137.
- Shimidzu, s. Divers.
- Shinn, Owen L., s. Smith, Edg. F.
- Sims, W. Edgar, s. Holt, Wilmot.
- Sjögren, H., Große Flüssigkeitseinschlüsse in Gyps von Sicilien 118 R.
- Smale, F. J., Studien über Gasketten 275 R.
- Smith, Ernest A., Notiz über das Abtreiben von Wismut-Silberlegierungen 286 R.
- Edgar F., Electro-Chemical Analysis 288 B.
- und Heyl, Paul, Über die Verwendung von Quecksilberoxyd in der Analyse 82.



- Smith, Ernest A. und Hibbs, Jos. G., Über die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriumvanadat 41.
- und Maas, Philip, Versuche mit den Oxyden von Niob und Tantal 96.
- und Shinn, Owen L., Über die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze 47.
- und Spencer, Henry E., Elektrolytische Trennungen 440 R.
- s. Fleck, Hermann.
- Henry G., Vorkommen von Evansit in Tasmanien 199 R.
- Smithells, Arthur u. Dent, Frankland, Struktur und Chemie der Cyanflamme 281 R.
- Sörensen, S. P. L., Kritische Präparatenstudien: II. Darstellung von Ammoniumnitrit 33.
- Sonnenschein, Nachweis des Cers 257 C.
- Soxhlet, Verdampfsapparat für Laboratoriumszwecke 441 R.
- Spencer, Henry E., s. Smith, E. F.
- Spiegel, L., Über Magnesiumnitrit 432 R.
- Spring, W., Erwiderung auf M. Carey Lea 51.
- L'Institut de chimie générale de l'université de Liège 287 B.
- Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper 372.
- Stanger, W. H. u. Blount, B., Die Prüfung hydraulischer Cemente 367 R.
- Stapff, Cerhydroxyd 262 C.
- Stöber, F., Aragonit von Markirch und Framont 118 R.
- Stracciati, E., s. Bartoli, A.
- Streiff, Darstellung von Stickstofftrioxyd 223 C.
- Streintz, Franz, Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente 185 R.
- Styffe, Knut, Nickel und dessen wichtigste Legierungen 367 R.
- Surawicz, S., Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen 102 R.
- Sutherland, William, Die Attraktion ungleicher Moleküle: I. Die Diffusion von Gasen; II. die Oberflächenspannung gemischter Flüssigkeiten 276 R.
- T.**
- Tanatar, S., Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation 428 R.
- Choina, J. und Kozireff, D., Depression einiger Körper in Alkohol-Wassergemischen 429 R.
- Tassily, Über basische Calciumsalze 361 R.
- Tatlock, R. R., Heizkraft von Rauch 441 R.
- Thiele, E., Molekulargröße des Joddampfes 52 C.
- s. Krüss, Gerh.
- Johannes und Lachman, Arthur, Über das Nitramid 282 R.
- Thomälen, H., Über Rüdorffs Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse 439 R.
- Thompson, J. E., Schwefel im basischen Bessemerprozesse 367 R.
- Thorpe, T. E., Die Mineralwässer von Cheltenham 287 R.
- und Rodger, J. W., Die vermutliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit seines Lösungsmittels 275 R.
- Timofejew, Ml., Über die Löslichkeit verschiedener Körper in organischen Lösungsmitteln 430 R.
- Tischauer, H., Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe 194 R.
- Titherley, Arthur W., Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium 280 R.
- Toepler, M., Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen 430 R.



- Traube, Herm., Beiträge zur Mineralogie Schlesiens 202 R.  
 — Über die Isomorphie von Nitraten, Bromaten, Chloraten, Jodaten zweiwertiger Elemente 103 R.  
 Trowbridge, John, Periodenwechsel elektrischer Wellen in Eisendrähten 428 R.  
 Turner, H. W., Die Goldvorkommnisse von Colorado 200 R.  
 — Übersicht der Zinnhüttenprozesse 195 R.

#### U.

- Ullmann, M., Über den Wert und die Wirksamkeit organischer Stickstoffe in stickstoffhaltigen Superphosphaten 112 R.

#### V.

- Valenta, E., Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln 190 R.  
 — s. Eder, J. M.  
 Varel, R., Untersuchungen über pikrinsaures Quecksilberoxyd 435 R.  
 Vauquelin s. Fourcroy.  
 Vautin, Claude, Die Elektrolyse geschmolzener Salze 365 R.  
 Venable, F. P., Untersuchung der Chloride des Zirkoniums 434 R.  
 Vieille, s. Berthelot.  
 Vignon, Léo, Über die Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen 186 R., 280 R.  
 Villard, P., Über Kohlensäurehydrat 361 R.  
 Villiers, A. und Fayolle, M., Über den Nachweis der Bromwasserstoffsäure 111 R., 284 R.  
 — — Über die Bestimmung des Jods 111 R., 284 R.  
 — — Über den Nachweis der Chlorwasserstoffsäure 189 R.  
 Voelcker, J. A., Analysen von Wasser aus Quellen in unmittelbarer Nachbarschaft von Friedhöfen 195 R.

- Vogel, Friedr., Wissenschaftliche Aufgaben der Elektrochemie 191 R.  
 — H. W., Handbuch der Photographie 208 B.  
 Vogt, J. H. L., Über die Kieslagerstätten vom Typus Røros, Vigsnäs, Sulitelma in Norwegen und Rammeisberg in Deutschland 205 R.  
 Volkmann, Th., Über die Hydrate des Ferrojodids und -bromids 437 R.  
 Vollhard, Verwendung von Quecksilberoxyd in der Analyse 82 C.  
 Vortmann, G., Elektrolytische Bestimmung der Halogene 190 R.  
 — Über die elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts vom Zink 192 R.

#### W.

- Wadsworth, F. L. O., Eine verbesserte Form des Littrow-Spektroskops 277 R.  
 — Eine neue Anordnung für lange Spektroskopspalte 277 R.  
 Waldbott, S., Flüchtigkeit des Borax 432 R.  
 — Flüchtigkeit von Natriumfluorid 432 R.  
 — Über die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwertigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferro-Ferridoppelbromide 331.  
 Walker, T. L., Nickelhaltiger Pyrit von Murray Mine, Sudbury, Ontario 117 R.  
 Wanklyn, J. Alfred und Cooper, W. J., Die Methode der fraktionierten Destillation, dargestellt durch Untersuchung des Kerosens 101 R.  
 Warren, H. N., Ein leistungsfähiger und leicht herstellbarer Refrigerator 114 R.  
 — Die physikalischen Eigenschaften der aus verschiedenen Metallen, nach Entfernung der Metalle durch verdünnte Säuren, erhaltenen Graphite 281 R.  
 — Verbesserter Ozonisierapparat 441 R.

Webster, C. S. S., Ein automatischer Alarmapparat für Trockenschränke und Wasserbäder 114 R.  
 Weinlig, K., s. Gattermann, L.  
 Weisbach, A., Über den Argyrodit 204 R.  
 Wells, Ammoniumchlorid - Bleitetra-  
 chlorid 1 C.  
 Wells, H. L., s. Pirson, L. V.  
 Welsbach, Reindarstellung der Cer-  
 erde 251 C.  
 Werner, Theorie der Metallammoniak-  
 verbindungen 316 C.  
 — und Miolati, A., Beiträge zur  
 Konstitution anorganischer Verbin-  
 dungen 278 R.  
 — — Leitfähigkeit von Metallammo-  
 niaksalzen 301 C.  
 Wiener, E., s. Kratschmer, F.  
 Wiernik, J., Über Konzentration der  
 Alaunmutterlaugen 114 R.  
 Wiesengrund, B., Über die Vor-  
 gänge bei Umschmelzungen von Blei-  
 Zinnlegierungen 185 R.  
 Wildermann, M., Über eine weitere  
 Methode zur Bestimmung der elek-  
 trischen Leitfähigkeit schwach dis-  
 soziierter Stoffe 100 R.  
 — Die Methode von Kohlrausch in  
 ihrer Anwendung zur Untersuchung  
 der elektrischen Leitfähigkeit schwach  
 dissoziierter Stoffe 100 R.

Wilm, Th., Über Quecksilber enthal-  
 tende Goldkrystalle 108 R.  
 Winkler, Trennung von Cer, Didym  
 und Lanthan 251 C.  
 Wirkner, C. G. v., s. Kahlbaum,  
 Georg W. A.  
 Wislicenus, Wilhelm, Zur Kenntnis  
 des Hydroxylamins 282 R.  
 Witt, O. N., Verhalten des Salpetrig-  
 säureanhydrids gegen Anilin 218 C.  
 Wright, C. R. Alder, Über einige  
 dreifache Legierungen. VIII. Teil:  
 Legierungen, welche Aluminium, Cad-  
 mium und Zinn, Aluminium, Antimon  
 und Blei, oder Aluminium, Antimon  
 und Wismut enthalten 113 R.  
 Wülcknity, E. v., Trockenschrank  
 366 R.  
 Wulff, Ludw., Mitteilungen zur  
 Kenntnis regulär krystallisierender  
 Salze 103 R.

Y

Young, s. Ramsay.

Z

Zahorski, s. Classen.  
 Zoppellari, J., s. Carrara, G.  
 Zschau, E., Die Zeolithe im Syenit-  
 gebiete des Plauenschen Grundes bei  
 Dresden 202 R.  
 Zschiesche, Herstellung reiner Cer-  
 erde 251 C.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

---

## **Spezielle Methoden der Analyse.**

Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

**G. Krüss.**

Mit 35 Abbildungen im Text.

**Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.**

1893. Preis *M* 3.50.

---

## **Physikalisch-Chemische Methoden.**

Von

**Dr. J. Traube,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis *M* 5.—.

---

## **Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse**

in ihrer Anwendung in der Chemie.

Von

**Prof. Dr. G. Krüss** und **Dr. Hugo Krüss**

in München.

in Hamburg.

Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln.

1891. Preis *M* 8.—.

---

## **Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.**

Vergleichende Studien

von

**H. Behrens,**

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden *M* 14.—.

---

## **Moderne Chemie.**

Zwölf Vorträge, vor Ärzten gehalten.

Von

**Dr. Lassar-Cohn,**

Privatdocent für Chemie an der Universität zu Königsberg.

1891. *M* 3.50.



Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

# Handbuch der organischen Chemie.

Von

**Dr. F. Beilstein,**

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,  
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

**Dritte Auflage.**

Band I (Einleitung. — Die Fettreihe.) 1893. *M.* 45.—, geb. *M.* 49.—

Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je *M.* 1.80.

## Arbeitsmethoden

für

## organisch-chemische Laboratorien.

Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten.

Von

**Dr. Lassar-Cohn,**

Privatdocent für Chemie an der Universität Königsberg.

**Zweite**, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text.

1893. Preis *M.* 7.50.

## Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen,  
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

namentlich zum Gebrauche

für **Mediziner und Pharmazeuten.**

Bearbeitet von

**Dr. Carl Arnold,**

Professor der Chemie an der Königl. Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

**Sechste**, verbesserte und ergänzte Auflage. 1894. Preis gebunden *M.* 6.—.

## Die Praxis des Chemikers

bei Untersuchung von

Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, Handelsprodukten,  
Luft, Boden, Wasser,

bei bakteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen und Harn-Analyse.

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Apotheker und Gesundheitsbeamte

von

**Dr. Fritz Elsner.**

*Fünfte*, umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 148 Abbildungen im Text. 1893. Preis *M.* 10.—, geb. *M.* 12.—.

(Auch zu beziehen in 8 Lieferungen à *M.* 1.25.)

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

# Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium  
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig.

## Ständige Mitarbeiter:

Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H.  
Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden.  
Prof. Dr. JANEČEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin.  
Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen.  
Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig.  
Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen.  
Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Das Jahr 1894 umfaßt den **65. Jahrgang** dieses ältesten und vollständigsten aller referierenden wissenschaftlich-chemischen Journale.

Wöchentlich eine Nummer.

*Jede Nummer enthält ein systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Namenregister.*

Jährlich 2 Bände. Preis des Bandes *M* 30.—.

Wöchentlicher Überblick über die neueste *Litteratur* aller Länder auf allen Gebieten der Chemie. — *Referate systematisch* nach den Hauptzweigen der Chemie, innerhalb derselben nach dem Stoff geordnet.

*Allgemeine u. Physikalische Chemie.*  
*Anorganische Chemie.*  
*Organische Chemie.*  
*Gärungschemie und Bakteriologie.*  
*Physiologische Chemie.*  
*Medizinische Chemie.*

*Technische Chemie.*  
*Hygiene und Nahrungsmittelchemie.*  
*Pharmazeutische Chemie.*  
*Agrikulturchemie.*  
*Mineralogische u. geologische Chemie.*  
*Analytische Chemie.*

*Notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher. — Gesamtbild der wissenschaftlichen Bewegung auf dem Gebiet der theoretischen und praktischen Chemie.*

*Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.*

Jeder Band *zuverlässiges Nachschlagebuch* über alle für die Wissenschaft gewonnenen neuen Resultate.

Zu beziehen durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes, durch die Post, sowie direkt von der Verlagsbuchhandlung. Postzeitungsliste 1894 No. 1376.

—● Probenummern unentgeltlich und postfrei. ●—

Ein vollständiger Band wird — franko gegen franko — auf Wunsch zur Ansicht gesandt.

== Für neu eintretende Abonnenten Preis der sechs Bände 1891–1893 *M* 100.— (statt *M* 180.—). ==



# **Zeitschrift**

für

# **Anorganische Chemie.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
J. P. COOKE-Cambridge Mass., A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London,  
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Berlin, W. GIBBS-Newport,  
W. HEMPEL-Dresden, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover,  
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,  
V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-London, L. F. NILSON-Stockholm,  
A. PICCINI-Florenz, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Tübingen,  
W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, CL. WINKLER-Freiberg  
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Gerhard Krüss**

in München.

---

Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

*Ausgegeben am 12. Dezember 1894.*



# Inhalt.

	Seite
W. Spring, Über die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfides in rotes und die Dichte und spezifische Wärme beider Körper. . . . .	371
Alexander v. Kalecsinszky, Über die Aufbewahrung chemisch reiner alkalischer Lösungen. Mit einer Figur im Text . . . . .	384
E. A. Schneider, Über einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalkes und Eisenoxydes . . . . .	386
K. Kraut, Gesättigt-orthophosphorsaures Ammoniumoxyd . . . . .	392
Karl Seubert und Rudolf Rohrer, Über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff . . . . .	393
F. Kehrmann, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VII.	406

## Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie . . . . .	427
Anorganische Chemie . . . . .	431
Analytische und Angewandte Chemie . . . . .	437
Nachruf für Professor Dr. J. P. Cooke, von Th. W. Richards. Mit	
Porträt von J. P. Cooke . . . . .	447

*Titel und Inhaltsverzeichnis sowie Sach- und Autorenregister zu Band VII werden in kurzem nachgeliefert.*

## Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Referate.

- |   |  |
|---|--|
| <p>Abenius, W., s. Lunge, G.</p> <p>Alvisi, Ugo, Untersuchungen über komplexe unorganische Säuren 436.</p> <p>Andrews, G. F., Notizen über Aluminium 445.</p> <p>Baly, E. C. C. u. Ramsay, William, Versuche über die Beziehungen von Druck, Volum und Temperatur verdünnter Gase 427.</p> <p>Bartoli, A., Die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volumen 430.</p> <p>Bartoli, A. u. Stracciati, E., Über die Variabilität der spezifisch. Wärme des Wassers zwischen 0° u. 32° 429.</p> <p>Barus, Carl, Der jetzige Stand der Forschung bei hoh. Temperaturen 435.</p> <p>Baskerville, Ch., Trennung des Zirkoniums mit Hilfe von Schwefelsäure 434.</p> <p>Bayer, K. J., Ein neues Element? 434.</p> <p>Behrends, H. u. Linge, A. R. van, Über Cementstahl, Ferrochrom, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl 446.</p> <p>Bernheimer, Oscar, Wertbestimmung der Pottasche 439.</p> <p>Bogorodsky, A., Darstellung der Trihydrate des Chlor- und Bromlithiums 431.</p> | <p>Bogorodsky, A., Über das pentahydratische Doppelsalz d. Jodlithiums-Jodbleies 435.</p> <p>Bomboletti, A., Einige Fehlerquellen in der hydrometrischen Analyse (Methode Boudron und Boudet) und der Weg, sie zu vermeiden 445.</p> <p>Boot, M., Über einige Verbesserungen an dem von M. Romyn zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angewandten Apparat 441.</p> <p>Budden, E. Russel und Hardy, H., Vorläufige Notizen über die kolorimetrische Bestimmung von minimalen Mengen Blei, Kupfer, Zinn u. Eisen 438.</p> <p>Burgess, William T., Ein Apparat zum Auffangen von Wasserproben in einiger Entfernung unter der Oberfläche 441.</p> <p>Cain, J. C., Die Einwirkung v. Chlor auf Phosphoniumjodid 435.</p> <p>Cantone, M., Über die innere Reibung des Nickels 430.</p> <p>Chatelier, H. Le, Über Manganstahl 446.</p> <p>Choina, J., s. Tanatar, S.</p> <p>Classen, Alex., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 439.</p> |
|---|--|

- Cuhsman, B. S., s. Dennis, L. M.  
 Curtman, Ch. O., Über den Wassergehalt von Calciumbromid und -jodid 432.  
 Dennis, L. M. u. Cuhsman, B. S., Über die analytischen Eigenschaften von Eisenphosphid und -phosphat 446.  
 Emich, F., Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur 435.  
 Fileti, M., Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs 435.  
 Fleitmann, Th., Über die quantitative Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels 446.  
 Förster, F., Über die Einwirkung von Säuren auf Glas 442.  
 — Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser 444.  
 Frankforter, G. B., Das Wasser des Mississippistroms 444.  
 Frohman, E. D. s. Noyes, W. A.  
 Garelli, Felice, Über die Gefrierpunkte isomorpher Mischungen 428.  
 Garelli, F. u. Montemartini, Cl., Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche mit dem Lösungsmittel ähnl. Zusammensetzung haben 429.  
 Gernhardt, V., Über neue Siedefälle 441.  
 Gladding, Th. S., Über die Bestimmung von Schwefel in Pyriten 446.  
 Glaser, C., Über die maßanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach Kalmann und Meirsch 439.  
 — Aufschließen von Pyriten mittelst Natriumsuperoxyd 446.  
 Greiner, E., Eine neue automatische Pipette 441.  
 Häussermann, C., Notiz über das ameisensaure Chromoxyd 436.  
 — Über den Gehalt der Salpeter an Perchlorat 441.  
 Häussermann, C. u. Naschold, W., Über die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege 440.  
 Hallwachs, W., s. Kohlrausch, F.  
 Hardy, H., s. Budden, E. Russel.  
 Harvey, S., Ein einfacher Apparat zur Extraktion von in Wasser gelösten Gasen für die Analyse 441.  
 Heibling, J., Fabrikation von Thonerde aus Thonen 445.  
 Heintorf, W., Bestimmung des Wismutgehaltes im Laboratorium auf St. Andreasberger Silberhütte im Oberharz 445.  
 Hundeshagen, F., Neue Anwendungen der Alkali- u. Acidimetrie 439.  
 Hutchins, C. C., Thermoelektrische Größen für Antimon-Wismutlegierungen 427.  
 Howe, J. Lewis, Ruthenium und seine Nitrochloride 437.  
 Jannasch, P. und Rose, E., Über Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd 438.  
 Jensch, E., Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze 445.  
 Joannis, A., Einwirkung v. Phosphorwasserstoff auf Kaliumammonium u. Natriumammonium 434.  
 John, Charles E. St., Wellenlängen für Elektrizität in Eisendrähten 428.  
 Jones, H. C., Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte 429.  
 Kassner, G., Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (I) 435.  
 Kebler, Lyman F., Über das Verhalten von Borax, Karbonaten und mehrwertigen Alkoholen, sowie über die Zusammensetzung des Borax 429.  
 Kippenberger, C., Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Karbonaten und Bikarbonaten und Karbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia 439.  
 Knapp, F., Der feurige Fluß und die Silikate 445.  
 Kohlrausch, F. u. Hallwachs, W., Über die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen 429.  
 Kosmann, Dr., Zur Konstitution hydratisierter Verbindungen 431.  
 Kozireff, D., s. Tanatar, S.  
 Kratschmer, Fl. und Wiener, E., Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft 437.  
 Küster, F. W., Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze 429.  
 Linebarger, C. E., Die Siedepunkte verdünnter Lösungen von Wasser in Alkohol und in Äther 430.  
 Linge, A. R. van, s. Behrens, H.  
 Lunge, G. und Abenius, W., Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Konzentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat 446.  
 Lungwitz, E., s. Schweitzer, H.  
 Maull, C., Über einige neue Laboratoriumsapparate 441.  
 Mengin, Über Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn 438.



- Montemartini, Cl., s. Paternò, E.  
Montemartini, Cl., s. Garelli, F.  
Moore, B., Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und osmotischem Druck von Lösungen 429.  
Muynck, R. de, Über die Brechungsexponenten von wässrigen Kadmiumsalzlösungen 430.  
Naschold, W. s. Häussermann, C.  
Nickls, W., Eine Skala für die Härte des Glases 445.  
Noyes, W. A. u. Frohman, E. D., Volumetrische Bestimmung von Phosphor in Stahl 439.  
Oettel, F., Über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung 440.  
Panaotović, v., Über Reinigung des Salpeters von Perchlorat 441.  
Panfilow, J., Über die Dekahydrate von Magnesiumbromid und -jodid 432.  
Panormow, A., Ermittlung der spezifischen Drehung nach der Methode von Kanonnikow 430.  
Paschen, F., Die genauen Wellenlängen der Banden des ultraroten Kohlensäure- und Wasserspektrums 430.  
— Über die Dispersion des Steinsalzes in Ultrarot 430.  
Paternò, E. u. Montemartini, Cl., Über die Volumveränderungen von Flüssigkeitsgemengen im Verhältnis zum kryoskopischen Verhalten 428.  
— Das Paraxylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen 429.  
Peirce, B. O., Über die thermoelektrischen Eigenschaften von Platinoid und Manganin 440.  
Peters und Rost, Zwei neue Laboratoriumsapparate 440.  
Pigeon, L., Chemische und kalorimetrische Untersuchungen über einige Halogenverbindungen des Platins 437.  
Potilitzin, A., Über die Löslichkeit von wasserfreiem Gyps 432.  
— Über die Ursachen und Bedingungen für das Erhärten von Gyps 433.  
Prelinger, O., Über Stickstoffverbindungen des Mangans 436.  
Radlowski, K. v., Die Bestimmung des Kalkes in ihrer Anwendung auf die Cement- und Thonindustrie 445.  
Raikow, P. N., Vorrichtung zum automatischen Anzünden oder Auslöschen der Gasflamme in einer bestimmten Zeit 441.  
Ramsay, W., Die Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekeln 429.  
Ramsay, William, s. Baly, E. C. C.  
Rayleigh, Ein vermutlich neues gasförmiges Element in der Atmosphäre 431.  
Reinitzer, B., Beiträge zur Mafsanalyse 438.  
Riecke, E., Der Satz vom thermodynamischen Potential beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems mit Anwendung auf die Theorie von van der Waals und das Gesetz des Siedepunktes 430.  
Roberts, Charlotte F., Einstellung von Kaliumpermanganat zur Eisenanalyse 439.  
Robinson, N., Einige Fehlerquellen in unseren Methoden zur Bestimmung des Kaliums in Dünger und deutschen Kalisalzen 441.  
Rose, E. s. Jannasch, P.  
Rost, s. Peters.  
Rothmund, V., Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten 427.  
Salzer, T., Über Natriumpyrophosphate 431.  
Schmidt, G. C., Über Adsorption 427.  
Schöne, E., Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft 431.  
Schweitzer, H. und Lungwitz, E., Über eine neue Methode der Kali bestimmung 438.  
Smith, E. F. u. Spencer, Henry E., Elektrolytische Trennungen 440.  
Soxhlet, Vakuumverdampfapparat für Laboratoriumszwecke 441.  
Spencer, Henry, E. s. Smith, E. F.  
Spiegel, L., Über Magnesiumnitrit 432.  
Stracciati, E. s. Bartoli, A.  
Tanatar, S., Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation 428.  
Tanatar, S., Choina, J., Kozireff, D., Die Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen 429.  
Tatlock, R. R., Die Heizkraft von Rauch 441.  
Teed, Fr. L., Notiz über die Analyse von Phosphorzinn 446.  
Thomälen, H., Über die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse 439.  
Timofejew, Wl., Über die Löslichkeit verschiedener Körper in organischen Lösungsmitteln 430.  
Toepler, M., Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen 430.  
Trowbridge, John, Periodenwechsel elektrischer Wellen in Eisdrähten 428.  
Varet, R., Untersuchungen über pikrinsaures Quecksilberoxyd 435.



Venable, F. P., Untersuchung der Chloride des Zirkonium 434.  
Volkmann, Th., Über die Hydrate des Ferro-Jodids und -Bromids 337.  
Waldbott, S., Über die Flüchtigkeit von Borax 432.

Waldbott, S., Über die Flüchtigkeit von Natriumfluorid 432.  
Warren, H. N., Verbesserte Form eines Ozonisierungsapparates 441.  
Wiener, E., s. Kratschmer, Fl.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- Clemens Winkler, Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt. (30. Oktober 1894.)  
\*E. A. Schneider, Über einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalkes und Eisenoxydes. (31. Oktober 1894.)  
E. A. Schneider, Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans. (31. Oktober 1894.)  
\*Karl Seubert und Rudolf Rohrer, Über die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff. (4. November 1894.)  
\*K. Kraut, Gesättigt-orthophosphorsaures Ammoniumoxyd. (6. November 1894.)  
N. Kurnakow, Über den Einfluss der Hydratation auf die Löslichkeit. (6. November 1894.)  
\*F. Kehrman, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. (7. November.)  
G. F. Campbell, Cäsium-Kobalt- und Cäsium-Nickel-Doppel-Chloride, -Bromide und -Jodide. (7. November 1894.)  
E. A. Schneider, Über die Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin. (10. November 1894.)  
A. Piccini, Über die Lösungen des grünen Chromchlorids  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (15. November 1894.)  
Alfred Werner, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. 2. Abhandlung. (4. Dezember 1894.)  
Mary E. Pennington und Edgar F. Smith, Über das Atomgewicht von Wolfram. (9. Dezember 1894.)  
Edgar F. Smith und En. D. Desé, Atomgewicht von Wolfram. (9. Dezember 1894.)  
A. W. Goodspeed und Edgar F. Smith, Über die spezifische Wärme des metallischen Wolframs. (9. Dezember 1894.)  
Die vorstehend mit \* bezeichneten Abhandlungen sind schon in diesem Hefte zum Abdruck gelangt.

Beiträge werden unter der Adresse des Herausgebers:

== Herrn Professor Dr. G. Krüss in München, Herzog-Heinrichstr. 4 ==  
erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an Prof. Krüss, München, zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie bald nach Erscheinen an den Herausgeber ersucht.

*Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet M 12.—.*

## Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

---

Verlag von Carl Habel in Berlin, S. W., Wilhelmstrasse 33.

Soeben erschien :

[33

### Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse.

Von

**Carl Friedheim,**

Dr. phil., Privatdozent an der Universität Berlin.

= Achte gänzlich umgearbeitete Auflage =

von C. F. Rammelsberg's Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse.

Preis: Broschiert M 7.40, geb. in Leinen M 8.—.

—● Zu beziehen durch jede Buchhandlung. ●—

---

## Garantirt reine Reagentien,

den Anforderungen entsprechend, die Dr. Boeckmann in seinen „Untersuchungsmethoden“, Abthg.: Prüfung der Reagentien, Berlin, Springers Verlag, 3. Aufl. und Dr. Krauch in seiner Schrift: „Die Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit“, 2. Aufl. Springers Verlag, festgestellt haben, liefert:

**E. Merck, Darmstadt.** [31

== Preislisten stehen zu Diensten. ==

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

### Lehrbuch der Chemie und chemischen Technologie für Real-Gymnasien, Ober-Real- und Gewerbe-Schulen.

Zugleich ein Leitfaden bei Vorlesungen und beim Selbststudium.

Von

**Dr. Otto Haussknecht,**

Oberlehrer an der Königl. Ober-Realschule zu Gleiwitz.

Mit 86 in den Text eingedruckten Figuren.

1883. M 4.50.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

**Das deutsche Drama** in den litterarischen Bewegungen der Gegenwart. Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn von **Berthold Vihmann**, Professor der neueren deutschen Litteraturgeschichte. Zweite Aufl. 1894. M. 4.—; geb. M. 5.—.

**Schiller** in seinem Verhältnis zur Freundschaft und Liebe sowie in seinem inneren Verhältnis zu Goethe. Von **Gustav Portig**. 1894. M. 16.—, gebunden M. 18.—.

**Novalis.** (Friederich von Hardenberg.) Eine biographische Charakteristik von **Just Bing**. 1893. M. 4.—, gebunden M. 5.—.

**E. C. A. Hoffmann.** Sein Leben und seine Werke. Von **Georg Ellinger**. 1894. M. 5.—, gebunden M. 6.—.

**Friedrich Ludwig Schröder.** Ein Beitrag zur deutschen Litteratur- und Theatergeschichte. Von **Berthold Vihmann**, Professor an der Universität Bonn. I. u. II. Teil. 1890 u. 1894. Je M. 8.—, geb. M. 10.—.

**Theatergeschichtliche Forschungen.** Herausgegeben von Professor **Berthold Vihmann** in Bonn. Inhaltsverzeichnis der bisher erschienenen Bände postfrei.

**Studien zur Litteraturgeschichte.** Michael Bernays gewidmet von Schülern und Freunden. 1893. M. 8.—, in Halbfranzband M. 10.—.

**Lyrik und Lyriker.** Eine Untersuchung von Professor Dr. **Richard Maria Werner** (Lemberg). 1890. M. 12.—.

**Der Streit über die Tragödie** von Professor Dr. **Theodor Lipps** (Breslau). 1891. M. 1.50.

**Die letzten Marienbilder.** Eine Lübecker Künstler-erzählung v. **D. Müdiger**. M. 3.50, in Leinwandband M. 4.50.

**Sandro Botticellis „Geburt der Venus“ und „Frühling“.** Eine Untersuchung über die Vorstellungen von der Antike in der italienischen Frührenaissance. Von **A. Warburg**, Dr. phil. Mit 8 Abbildungen. 1893. M. 4.—, gebunden M. 5.—.

Die angezeigten Bücher liefert jede Buchhandlung des In- und Auslandes; wo solche Verbindung fehlt, auch die Verlagshandlung direkt, und zwar franko gegen Einsendung des Betrages.



# Verlag von LEOPOLD VOSS

in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

## Chemie

Chemisches Central-Blatt.  
Zeitschrift für anorg. Chemie.  
**Beilstein**, Handb. d. org. Chemie. 3. Aufl.  
**Arnold**, Repetitorium der Chemie. 6. Aufl.  
**Lassar-Cohn**, Arbeitsmeth. f. org. Labor. 2. Aufl.  
**Elsner**, Praxis des Chemikers. 5. Aufl.  
**Krüss**, Spez. Methoden der Analyse. 2. Aufl.  
**Traube**, Physikal. chem. Methoden.  
**Arendt**, Technik d. Experimentalchemie. 2. Aufl.  
u. s. w.

## Medizin

Jahrbücher d. Hamb. Staatskrankenanstalten.  
Monatshefte für prakt. Dermatologie.  
Dermatologische Studien.  
Internat. Atlas seltener Hautkrankheiten.  
**Eisenberg**, Bakteriöl. Diagnostik. 3. Aufl.  
**Klebs**, Die causale Behandl. der Tuberculose.  
**Prochownik**, Massage in der Frauenheilkunde.  
Beiträge zur Augenheilkunde.  
**Helmholtz**, Handbuch d. physiol. Optik. 2. Aufl.  
u. s. w.

## Philosophie u. Psychologie

**Kant's** sämtliche Werke.  
**Herbart's** sämtliche Werke. 2. Abdruck.  
**Drobisch**, Neue Darstellung der Logik. 5. Aufl.  
**Lipps**, Grundzüge der Logik.  
**Lasswitz**, Geschichte der Atomistik.  
**Biese**, Die Philosophie d. Metaphorischen.  
**Rehmke**, Lehrbuch d. allg. Psychologie.  
Zeitschrift für Psychologie.  
**Wundt**, Menschen- und Thierseele. 2. Aufl.  
u. s. w.

## Litteratur- geschichte

**Portig**, Schiller.  
**Bing**, Novalis.  
**Günther**, E. T. H. Hoffmann.  
**Elias etc.**, Bernays-Schrift.  
**Vigmann**, Friedr. Ludw. Schröder.  
Theatergeschichtliche Forschungen.  
**Vigmann**, Das deutsche Drama. 2. Aufl.  
**Werner**, Lyrik und Lyriker.  
**Rüdiger**, Die letzten Marienbilder.  
u. s. w.

## Hygiene

**Mosso**, Körperl. Erziehung der Jugend.  
**Perlla**, Hygiene des Auges.  
**Breögen**, Behinderte Nasenatmung.  
Zeitschrift für Schulgesundheitspflege.  
**Jaufe**, Grundriß der Schulhygiene.  
**Key-Burgerstein**, Schulhyg. Untersuchungen.  
**Jaufe**, Hygiene der Knabenhandarbeit.  
**Tarnowsky**, Prostitution.  
**Kotelmann**, Gesundheitspflege im Mittelalter.  
u. s. w.

*Probenummern der oben genannten Zeitschriften, Prospekte über einzelne Werke und ganze Disziplinen stehen auf Verlangen unberechnet zu Diensten, auch in grösserer Anzahl. Die Bücher sind durch fast alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen; wo solche Verbindung fehlt, liefert die Verlagshandlung gegen Einsendung des Betrages auch direkt.*

**Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

**Leopold Voss.**

